



**Tiago André Semedo Moreira**

Licenciado em Química Aplicada – Ramo Química Orgânica

## **Polímeros electrocrómicos confinados em sistemas mesoporosos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Bioorgânica

Orientador: Professor Doutor Jorge Parola

Co-orientador: Professor Doutor César Laia

Orientador Empresarial: Doutor Carlos Pinheiro, CTO,  
*Ynvisible*

*Júri:*

Presidente: Professora Doutora Paula Cristina de Sérgio  
Branco

Arguente: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo  
Ligeiro da Fonseca

Orientador: Professor Doutor António Jorge Dias Parola

**Novembro 2014**



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



# **Polímeros electrocrómicos confinados em sistemas mesoporosos**

Copyright: Tiago André Semedo Moreira

FCT-UNL

UNL

*Ydreams/Ynvisible S.A.*

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e ao editor.



## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à empresa *Ynvisible*, em especial ao Doutor Carlos Pinheiro, por toda a disponibilidade, orientação e prudência no decorrer desta dissertação. Um obrigado às minhas colegas que me acompanharam no dia-a-dia, nomeadamente Marta Calado, Aida Branco, Soraia Assunção e Filipa Feliciano por toda a amizade e apoio nos momentos mais difíceis. Ao grupo de Fotoquímica do departamento de química da FCTUNL por me ter fornecido todos os meios para concluir esta dissertação. Um obrigado muito especial aos professores e orientadores Jorge Parola e César Laia, por me acompanharem incondicionalmente, com uma disponibilidade enorme, por me ajudarem a evoluir na tomada de decisões e desenvolver sentido crítico, crucial ao longo de todo este trabalho. Ainda acerca do grupo de Fotoquímica agradecer ao João Avó, Artur Moro e Nuno Trindade muito importantes no decorrer desta jornada por toda a amizade e companheirismo.

A todos os professores, investigadores e funcionários que a certa altura me ajudaram a que pequenos problemas não se tornassem grandes problemas.

Aos meus amigos, família, em especial aos meus pais, por estarem sempre presentes, nos meus bons e maus momentos, por me terem fornecido tudo o que têm e o que não têm para me tornar na pessoa que sou, amor, carinho e todas as condições para estar onde estou, devolhes tudo a eles. Ao meu irmão, por me fazer acreditar, por me mostrar o que é significativo na vida.



## Índice

---

Índice.....	I
Resumo.....	V
Abstract.....	VII
Índice de abreviaturas.....	IX
Índice de figuras.....	XI
Índice de tabelas.....	XV
Índice de esquemas.....	XVII

## Capítulo 1 – Introdução.....1

1.1 – Electrocromismo.....	1
1.2 – Materiais Electrocrómicos.....	2
1.3 – Materiais Híbridos.....	3
1.4 – Materiais Mesoporosos.....	5
1.4.1 – <i>Sílicas Mesoporosas</i> .....	5
1.4.2 – <i>Nanotubos de Carbono</i> .....	6
1.5 – Síntese de materiais híbridos.....	7
1.5.1 – <i>Adsorção física</i> .....	7
1.5.2 – <i>Ship-in-a-bottle</i> .....	7
1.5.3 – <i>Grafting</i> .....	8
1.6 – Caracterização dos dispositivos electrocrómicos.....	8
1.6.1 – <i>Voltametria cíclica</i> .....	8
1.6.2 – <i>Espectroelectroquímica</i> .....	10
1.6.3 – <i>Velocidade de transição</i> .....	11
1.6.4 – <i>Eficiência de coloração</i> .....	11
1.6.5 – <i>Testes de durabilidade</i> .....	12

## Capítulo 2 – Resultados.....14

2.1 – Dispositivos electrocrómicos com polímeros semicondutores e materiais híbridos.....	15
2.1.1 – <i>Dispositivos electrocrómicos com polímeros semicondutores e sua caracterização</i> .....	15

2.1.1.1 - P1e P2.....	16
2.1.1.2 - P3 (P3.1, P3.2 e P3.3) .....	23
2.1.1.3 - P4.....	31
2.1.2 – Dispositivos electrocrómicos com materiais híbridos e sua caracterização.....	33
2.1.2.1 – H1.....	35
2.1.2.2 – H3.....	36
2.1.2.3 – Estratégias para diminuir excesso de PEDOT fora da sílica.....	43
2.1.3 – Discussão de resultados .....	48
2.1.4 – Conclusões.....	52
2.2 – Produção de polímeros funcionalizados com pireno.....	53
2.2.1 – Discussão de resultados.....	61
2.2.2 – Conclusões.....	63
<b>Capítulo 3 – Parte experimental.....</b>	<b>64</b>
3.1 – Reagentes.....	64
3.2 – Equipamento.....	64
3.3 – Síntese de polímeros electrocrómicos.....	65
3.3.1 - Síntese de P1 - Poli 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno.....	65
3.3.2 - Síntese de P2 - Poli 3,4-(2-etilhexiloxi)tiofeno-co-3,4dimetoxitiofeno...66	
3.3.3 - Sínteses de P3 - Poli 3,4-(etilenodioxi)-tiofeno (PEDOT).....	67
3.3.3.1 – Síntese de P3.1 - PEDOT com persulfato de potássio como catalisador .....	67
3.3.3.2 – Síntese de P3.2 - PEDOT com FeCl <sub>3</sub> como catalisador (1,4 equivalentes) .....	68
3.3.3.3 – Síntese de P3.3 - PEDOT com FeCl <sub>3</sub> como catalisador (10 equivalentes) .....	68
3.3.4 – Síntese de P4 – Poli (3-metil)-tiofeno.....	69
3.4 – Síntese de materiais híbridos com polímeros electrocrómicos.....	69
3.4.1 – Sínteses de H1 – Poli 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno@MCM-41.....	69
3.4.2 – Sínteses de H3 - PEDOT @ MCM-41.....	70
3.4.2.1 - Síntese de H3.1 – PEDOT@MCM-41 com persulfato de potássio como catalisador .....	70



3.4.2.2 – Síntese de H3.2 – PEDOT@MCM-41 com $\text{FeCl}_3$ como catalisador (1,8 equivalentes) .....	71
3.4.2.3 – Síntese de H3.3 – PEDOT@MCM-41 com $\text{FeCl}_3$ como catalisador (3 equivalentes).....	71
3.4.2.4 – Síntese de H3.4 – PEDOT@MCM-41 com $\text{FeCl}_3$ como catalisador (10 equivalentes).....	72
3.4.2.4.1 - Síntese de H3.4.1 - PEDOT@MCM-41 com $\text{FeCl}_3$ como catalisador (10 equivalentes) com separação.....	72
3.4.2.5 – Síntese de H3.5 – PEDOT@MCM-41 por fotopolimerização.....	73
3.4.2.6 – Síntese de H3.6 – PEDOT@MCM-41 por sublimação.....	73
3.5 – Síntese de polímeros funcionalizados com pireno.....	74
3.5.1 - Síntese de P5 – Poli ((3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-(3,4-etilenodioxo)-tiofeno) (1:10).....	74
3.5.2 - Sínteses de P6 – Poli (3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno).....	75
3.5.2.1 - Síntese de P6.1 – Poli ((3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (1:10).....	76
3.5.2.2 - Síntese de P6.2 – Poli ((3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (1:6).....	76
3.6 – Métodos.....	77
3.6.1 - Construção da célula electrocrômica.....	77
3.6.2 – Voltametria cíclica.....	77
3.6.2.1 – Em estado líquido.....	77
3.6.2.2 – Em estado sólido.....	78
3.6.3 – Espectroelectroquímica.....	78
3.6.3.1 – Em estado líquido.....	78
3.6.3.2 – Em estado sólido.....	78
3.6.4 – Determinação da velocidade de transição.....	78
3.6.5 – Determinação da eficiência de coloração.....	78
3.6.6 – Testes de durabilidade.....	79
<b>Capítulo 4 – Referências.....</b>	<b>80</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>82</b>



## Resumo

---

Esta dissertação teve como principal objectivo a síntese de materiais híbridos constituídos por polímeros electrocrómicos incorporados em sílicas mesoporosas e nanotubos de carbono. Esses materiais foram utilizados na construção de dispositivos electrocrómicos que foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroelectroquímica.

Foram sintetizados os polímeros poli (3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (**P1**), poli (3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno-co-(3,4-dimetoxi)-tiofeno (**P2**), poli (3,4-(etilenodioxo)-tiofeno (**P3**) e o polímero Poli (3-metil)-tiofeno (**P4**) de maneira a serem utilizados como modelo. Os polímeros foram caracterizados por  $^1\text{H}$ -RMN e/ou Infravermelho e análise elementar. Posteriormente foram impressos em eléctrodos de PET-ITO ou vidro-FTO, caracterizados e construídos dispositivos electrocrómicos de acordo com o *know-how* da empresa *Ynvisible®*.

Os materiais híbridos foram sintetizados utilizando o método *ship-in-a-bottle*. O material híbrido **H3** (PEDOT@MCM-41) foi obtido de maneira análoga ao polímero **P3** (PEDOT) utilizando 10 equivalentes de catalisador após optimização. Este material híbrido foi depositado em eléctrodos de vidro-FTO, construídos dispositivos electrocrómicos e caracterizados de maneira a comparar com o polímeros previamente sintetizados.

Comparando o desempenho do polímero com o seu respectivo híbrido é possível observar um aumento de eficiência de coloração do material híbrido relativamente ao dispositivo com o polímero livre. Os dispositivos do material **H3**, na experiência de durabilidade, mantiveram-se funcionais durante 10000 ciclos comparativamente a 2000 ciclos dos dispositivos com PEDOT. Na experiência de SEM do material híbrido **H3** foi possível observar uma grande quantidade de polímero formada no exterior do material mesoporoso MCM-41. De maneira a minimizar essa quantidade de polímero foram delineadas algumas estratégias de síntese, uma delas pelo método de sublimação. Esta estratégia originou um material híbrido onde o polímero se situava maioritariamente nos poros da sílica MCM-41, mas não apresenta actividade electrocrómica.

Ainda nesta dissertação, e com o objectivo de serem misturados com nanotubos de carbono foi sintetizado o polímero funcionalizado com pireno: poli ((3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno), utilizando uma proporção de 1:10 (**P6.1**) e na proporção 1:6 (**P6.2**) do monómero EDOT-Pireno em relação ao monómero (3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno.

Os polímeros foram caracterizados por  $^1\text{H}$ -RMN, UV-Vis e voltametria cíclica.

**Palavras-chave:** Electrocromismo, polímeros electrocrómicos, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, materiais mesoporosos, pireno, nanotubos de carbono



## Abstract

---

This dissertation had as main objective the synthesis of hybrid materials with electrochromic polymers in mesoporous silicas and carbon nanotubes. These materials were used on the construction of electrochromic devices that were characterized by cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry.

There were synthesized the polymers poly (3,4-(2-ethylhexyloxy)-thiophene (**P1**), poly (3,4-(2-ethylhexyloxy)-thiophene-co-(3,4-dimethoxy)-thiophene (**P2**), poly (3,4-(ethylenedioxy)-thiophene (**P3**) and the polymer poly (3-methyl)-thiophene (**P4**) to be used as models. The polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR and/or Infrared and elementary analysis. Posteriorly were coated on PET-ITO or glass-FTO electrodes, characterized and built electrochromic devices accordingly with the know-how of the company *Ynvisible®*

The hybrid materials were synthesized with the ship-in-a-bottle method. The hybrid material **H3** (PEDOT@MCM-41) was obtained analogously to the polymer **P3** (PEDOT) using 10 equivalents of catalyst after optimization. This hybrid material was coated on glass-FTO electrodes, built the electrochromic devices and characterized with the goal to compare with the polymers previously synthesized.

Comparing the performance of the polymer with his respective hybrid material it's possible to observe an increase the colour efficiency relatively with the electrochromic device with the free polymer. The devices of the material **H3**, on the cycling measurement, were functional during 10000 cycles, relatively the 2000 cycles of the devices with PEDOT.

On the SEM experience of the material **H3**, was possible to observe that a great amount of the formed polymer was external to the mesoporous material MCM-41. In order to minimize that amount of polymer were outlined some strategies of synthesis, one of them by the sublimation method. This strategy gave a hybrid material where the polymer was mainly inside the pores of the silica MCM-41, but with no electrochromic activity.

Yet in this dissertation, with the objective of blending with carbon nanotubes, pyrene functionalized polymer was synthesized: poli (3,4 (ethylenedioxy)-thiophene-pyrene-co-3,4-(2-ethylhexyloxy)-thiophene in a 1:10 proportion (**P6.1**) and in 1:6 proportion (**P6.2**) of the monomer EDOT-Pyrene to the monomer 3,4-(2-ethylhexyloxy)-thiophene.

The polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis and cyclic voltametry.

**Keywords:** Electrochromism, electrochromic polymers, organic-inorganic hybrid materials, mesoporous materials, pyrene, carbon nanotubes



## Índice de Abreviaturas

---

<b>%RC</b>	Percentagem de retenção de cor
<b>Ag/AgCl</b>	Prata/Cloreto de prata
<b>CE</b>	Eficiência de coloração
<b>EDOT</b>	3,4-(etilenodioxo)-tiofeno.
<b>EDS</b>	<i>Energy dispersive X-Ray spectroscopy</i>
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Cloreto de Ferro (III)
<b>FTIR</b>	Espectro de Infravermelho
<b>FTO</b>	<i>Fluorine Tin Oxide</i>
<b>H1</b>	Híbridos com P1
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>H3</b>	Híbridos com P3
<b>H4</b>	Híbridos com P4
<b>HMS</b>	<i>Hexagonal Molecular Sieves</i>
<b>ITO</b>	<i>Indium Tin Oxide</i>
<b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	Persulfato de Potássio
<b>LED</b>	<i>Light Emitting Diode</i>
<b>Li<sup>+</sup></b>	Catão de Lítio
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	Perclorato de Lítio
<b>MCM</b>	<i>Mobile Composition of Matter</i>
<b>MWCNT</b>	<i>Multi Walled Carbon Nanotubes</i>
<b>P1</b>	Poli (3,4-(2etilhexiloxi)-tiofeno
<b>P2</b>	Poli (3,4-(2etilhexiloxi)-tiofeno-co-dimetoxitiofeno
<b>P3</b>	Poli (3,4-etilenodioxo)-tiofeno
<b>P4</b>	Poli (3-metil)-tiofeno
<b>PB</b>	Azul da prússia
<b>PEDOT</b>	Poli (3,4-etilenodioxo)-tiofeno
<b>PET</b>	Politereftalato de etileno
<b>SBA</b>	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>SWCNT</b>	<i>Single Walled Carbon Nanotubes</i>
<b>TEOS</b>	Tetraetil ortossilicatos
<b>TMOS</b>	Tetrametil ortossilicatos
<b>VC</b>	Voltametria cíclica
<b>WO<sub>3</sub></b>	Óxido de Tungstênio
<b>YnEI</b>	Electrólito cura UV propriedade industrial da <i>Ynvisible</i>
<b>ΔA</b>	Variação de Absorvância
<b>ΔE</b>	Variação do contraste de cor através de coordenadas L*a*b*





## Índice de Figuras

---

<b>Figura 1</b> – Esquema de uma célula electrocrómica.....	2
<b>Figura 2</b> – Estrutura química do metil-viologéneo e de PB.....	2
<b>Figura 3</b> – Estrutura química do PEDOT.....	3
<b>Figura 4</b> – Estrutura de poli (3,4-etilenodioxipirrole) e poli (3,4-pirilenodioxipirrole) .....	3
<b>Figura 5</b> – Estrutura de SWCNT ( <i>Single-walled carbon nanotubes</i> ) e de MWCNT ( <i>Multi-walled carbon nanotubes</i> ) .....	6
<b>Figura 6</b> – Exemplo de síntese <i>ship-in-a-bottle</i> a) <i>Loading</i> dos poros com monómero; b) Polimerização.....	7
<b>Figura 7</b> – Exemplo de <i>grafting</i> em MCM-41.....	8
<b>Figura 8</b> – Constituição da célula electroquímica.....	8
<b>Figura 9</b> – Dispositivo no estado sólido com os respectivos eléctrodos a quando aplicada uma voltametria cíclica ao dispositivo.....	10
<b>Figura 10</b> – Diagrama da complementaridade de cores absorvidas e emitidas.....	10
<b>Figura 11</b> – Dados obtidos no espectrofotómetro com a aplicação do potencial a partir do potencióstato.....	11
<b>Figura 12</b> – Onda quadrada aplicada pelo gerador de funções aos dispositivos electrocrómicos.	
<b>Figura 13</b> – Diagrama representativo das coordenadas $L^*a^*b^*$ .....	12
<b>Figura 14</b> – Voltametria cíclica em solução de P1 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -0,4V e 1,2V (a) e espectros de absorção do filme com P1 ao longo da titulação em solução entre 0V e 1V (b) .....	17
<b>Figura 15</b> – Cor do polímero P1 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica em solução.....	18
<b>Figura 16</b> – Absorvância em função do potencial do filme de P1 a 474nm (a) e a 688nm (b)..	18
<b>Figura 17</b> – Voltametria cíclica do dispositivo com P1 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -2V e 2V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação do dispositivo com P1 entre 1,7V e -1,7V (b) .....	19
<b>Figura 18</b> – Cor do dispositivo electrocrómico com P1 durante a voltametria cíclica.....	19
<b>Figura 19</b> – Absorvância em função do potencial do dispositivo com P1 a 469nm (a) e a 770nm (b) .....	19
<b>Figura 20</b> – Voltametria cíclica em solução do polímero P2 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -0,6 e 0,8V (a) e espectros de absorção do filme com P2 ao longo da titulação de -1,5 a 1,5V (b) .....	20
<b>Figura 21</b> – Cor do polímero P2 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica.....	21
<b>Figura 22</b> – Absorvância em função do potencial do filme com P2 a 507nm (a) e a 724nm (b).21	
<b>Figura 23</b> – Voltametria cíclica do dispositivo com P2 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s e 50mV/s) entre -2V e 2V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação do dispositivo com P2 de 1,7 a -1,7V (b) .....	22

<b>Figura 24</b> – Absorvância em função do potencial do dispositivo de P2 a 505nm (a) e 714nm (b) .....	<b>22</b>
<b>Figura 25</b> – Voltamograma cíclico do polímero P3.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos -1,5V e 1,8V (a) e espectros de absorção ao longo da espectroelectroquímica ao filme com P3.2 impresso por jacto de tinta entre -1,5V e 1,5V (b)..	<b>24</b>
<b>Figura 26</b> – Cor do polímero P3.2 impresso por jacto de tinta no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica.....	<b>24</b>
<b>Figura 27</b> – Absorvância em função do potencial do filme de P3.2 a 604nm.....	<b>25</b>
<b>Figura 28</b> – Voltamograma cíclico do dispositivo com P3.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos de -1,5V a 1,5V (a) e espectros de absorção do dispositivo com P3.2 ao longo da titulação de -1,5V a 1,5V (b) .....	<b>25</b>
<b>Figura 29</b> – Absorvância em função do potencial do dispositivo com P3.2 a 621nm.....	<b>26</b>
<b>Figura 30</b> – Espectros de absorção do dispositivo com o polímero P3.2 impresso por serigrafia ao longo da titulação de -1,5V a 1,5V.....	<b>26</b>
<b>Figura 31</b> – Voltamograma cíclico do filme de P3.3 impresso em vidro-FTO com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V.....	<b>27</b>
<b>Figura 32</b> – cor do polímero P3.3 impresso em vidro-FTO no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) durante a voltametria cíclica.....	<b>28</b>
<b>Figura 33</b> – Voltamograma cíclico do dispositivo com o material P3.3 a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P3.3 ao longo da titulação de -2V a 2V (b) .....	<b>28</b>
<b>Figura 34</b> – Aspecto do dispositivo em vidro-FTO do material P3.3 durante a voltametria cíclica.....	<b>28</b>
<b>Figura 35</b> – Gráfico da absorvância em função do potencial do dispositivo com P3.3 a 600nm.....	<b>29</b>
<b>Figura 36</b> – Representação gráfica da retenção de cor (a) e do $\Delta E$ (b) em função do nº de ciclos das 3 réplicas em vidro-FTO do polímero P3.3.....	<b>30</b>
<b>Figura 37</b> – Voltamograma cíclico do filme com o polímero P4 entre -1,5V e 1,5V com uma velocidade de varrimento de 20mV/s (esquerda) e o aspecto do filme ao longo da voltametria cíclica (direita) .....	<b>31</b>
<b>Figura 38</b> – Dispositivo electrocrómico feito por <i>dropcasting</i> da solução filtrada do polímero P4 aplicando 2V/-2V.....	<b>32</b>
<b>Figura 39</b> – Material H1 em clorofórmio.....	<b>35</b>
<b>Figura 40</b> – Dispositivo em PET-ITO com o material H3.3.....	<b>37</b>
<b>Figura 41</b> – Dispositivo electrocrómico com o material H3.3 em vidro-FTO aplicando uma diferença de potencial de 1,6V/-1,6V com uma pequena bateria.....	<b>37</b>
<b>Figura 42</b> – Voltamograma cíclico do filme de H3.4 impresso em vidro-FTO com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V.....	<b>38</b>
<b>Figura 43</b> – Cor do material híbrido H3.4 em vidro-FTO no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) durante a voltametria cíclica.....	<b>38</b>

<b>Figura 44</b> – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico co o material H3.4 durante 3 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação do dispositivo com o material H3.4 de -2V a 2V (b) .....	<b>39</b>
<b>Figura 45</b> – Contraste do dispositivo electrocrómico com o material H3.4 durante a voltametria cíclica.....	<b>39</b>
<b>Figura 46</b> – Absorvância em função do potencial do dispositivo com o material H3.4 a 610nm....	<b>40</b>
<b>Figura 47</b> – Representação gráfica da retenção de cor (a) e do $\Delta E$ (b), em função do nº de ciclos das 3 réplicas em vidro-FTO do material H3.4.....	<b>41</b>
<b>Figura 48</b> – Dispositivos electrorómicos com o material H3.4 com 3,7 e 10 camadas respectivamente.....	<b>41</b>
<b>Figura 49</b> – Gráfico representativo do $\Delta E$ em função do número de camadas utilizadas nos dispositivos do material híbrido H3.4.....	<b>42</b>
<b>Figura 50</b> - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na zona1 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.4.....	<b>42</b>
<b>Figura 51</b> - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona2 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.4.....	<b>43</b>
<b>Figura 52</b> – Espectros de UV-Vis do sobrenadante durante o <i>loading</i> do material mesoporoso.....	<b>44</b>
<b>Figura 53</b> – Evolução da cor do material H3.5 ao longo da irradiação sob a lâmpada UV.....	<b>45</b>
<b>Figura 54</b> - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona1 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.6.....	<b>46</b>
<b>Figura 55</b> - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona2 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.6.....	<b>46</b>
<b>Figura 56</b> – Dispositivo electrocrómico com o material híbrido H3.6.....	<b>47</b>
<b>Figura 57</b> – Voltamograma cíclico do dispositivo com o material H3.6 entre -1,5V e 1,5V.....	<b>47</b>
<b>Figura 58</b> - Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material P3.3 (a) e voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material H3.4 (b) ambos com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V.....	<b>48</b>
<b>Figura 59</b> - Espectros de absorção ao longo da titulação espectroelectroquímica do dispositivo com o material P3.3 (a) e do dispositivo com o material H3.4 (b) .....	<b>49</b>
<b>Figura 60</b> - Comparação da percentagem de retenção de cor (a) e do $\Delta E$ (b) entre os dispositivos de PEDOT (P3.3) e PEDOT@MCM-41 (H3.4) em função do número de ciclos.....	<b>50</b>
<b>Figura 61</b> - Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material P3.3 (a) e voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material H3.6 (b) ambos com uma velocidade de varrimento de 20mV/s.....	<b>51</b>
<b>Figura 62</b> - Espectros de absorvância em solução dos monómeros: EDOT-Pireno (VII), 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV), e dos polímeros P1, P6.1 e P6.2. O solvente utilizado foi o clorofórmio.....	<b>54</b>
<b>Figura 63</b> - Voltamograma cíclico do filme com o polímero P6.1 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e espectros de absorção ao longo da	

titulação espectroelectroquímica do polímero P6.1 feita entre 2V e -1,5V (b) .....	55
<b>Figura 64</b> - Cor do polímero P6.1 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica em solução.....	55
<b>Figura 65</b> - Absorvância em função do potencial do filme de P6.1 a 493nm (a) e a 716nm (b).....	56
<b>Figura 66</b> - Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material P6.1 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P6.1 ao longo da titulação entre 1,5V e -1,5V (b) .....	56
<b>Figura 67</b> – Cor do dispositivo com o material P6.1 ao longo da voltametria cíclica.....	57
<b>Figura 68</b> - Absorvância em função do dispositivo com o polímero P6.1 a 487nm (a) e a 724nm (b).....	57
<b>Figura 69</b> - Voltamograma cíclico do filme com o polímero P6.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e espectros de absorção do filme com o polímero P6.2 ao longo da titulação espectroelectroquímica feita entre 1,5V e -1,5V (b).....	58
<b>Figura 70</b> - Cor do filme com o polímero P6.2 ao longo da voltametria cíclica no seu estado oxidado (direita) e reduzido (esquerda).....	58
<b>Figura 71</b> - Absorvância em função do filme com o polímero P6.2 a 489nm (a) e a 680nm (b).....	59
<b>Figura 72</b> - Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o polímero P6.2 de 2V a -2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P6.2 ao longo da titulação de 1,5V a -1,5V (b).....	59
<b>Figura 73</b> - Cor do dispositivo electrocrómico com o material P6.2 durante a voltametria cíclica.....	59
<b>Figura 74</b> - Absorvância em função do dispositivo com o polímero P6.2 a 499nm (a) e a 724nm (b).....	60
<b>Figura 75</b> - Estrutura dos polímeros P6.1 e P6.2.....	61
<b>Figura 76</b> - Voltametria cíclica do filme com o polímero P6.1 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e voltametria cíclica do filme com o polímero P6.2 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (b).....	62
<b>Figura 77</b> - Estrutura numerada do monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno posteriormente polimerizado.....	65
<b>Figura 78</b> – Estrutura numerada de P2.....	66
<b>Figura 79</b> – Estrutura de P3.....	67
<b>Figura 80</b> – Estrutura de P4.....	69
<b>Figura 81</b> – Estrutura de P1 em MCM-41.....	69
<b>Figura 82</b> – Estrutura de P3 em MCM-41.....	70
<b>Figura 83</b> – Montagem para a sublimação do EDOT.....	74
<b>Figura 84</b> – Estrutura de P5.....	74
<b>Figura 85</b> – Estrutura de P6.....	75
<b>Figura 86</b> – Caixa onde foi analisada a durabilidade dos dispositivos electrocrómicos.....	79

## Índice de Tabelas

---

<b>Tabela 1</b> – Diferentes interações químicas e o carácter da ligação nos materiais híbridos....	<b>4</b>
<b>Tabela 2</b> – Comparação das propriedades gerais de materiais orgânicos e inorgânicos.....	<b>5</b>
<b>Tabela 3</b> – Matrizes mesoporosas relevantes e as suas abreviaturas (SBA – <i>Santa Barbara Amorphous</i> ; MCM – <i>Mobile composition of Matter</i> , HMS – <i>Hexagonal molecular sieves</i> ).....	<b>5</b>
<b>Tabela 4</b> – Alteração do tamanho de poros tendo em conta as condições de síntese em SBA-15 e MCM-41.....	<b>6</b>
<b>Tabela 5</b> – Lista de polímeros sintetizados com as suas respectivas cores.....	<b>15</b>
<b>Tabela 6</b> – Tabela com os resultados do cálculo da velocidade de transição para as réplicas do polímero P3.3.....	<b>29</b>
<b>Tabela 7</b> – Resultados da eficiência de coloração das réplicas com o polímero P3.3, $Q_c$ é a carga consumida na coloração do dispositivo (-2V) e $Q_b$ é a carga consumida na descoloração do dispositivo (2V).....	<b>30</b>
<b>Tabela 8</b> – Tabela com os materiais híbridos sintetizados.....	<b>34</b>
<b>Tabela 9</b> – Tabela com os resultados do calculo da velocidade de transição para as réplicas do material H3.4.....	<b>40</b>
<b>Tabela 10</b> – Resultados da eficiência de coloração das réplicas com o material H3.4, $Q_c$ é a carga consumida na coloração do dispositivo (-2V) e $Q_b$ é a carga consumida na descoloração do dispositivo (2V).....	<b>40</b>
<b>Tabela 11</b> - Tabela comparativa entre os tempos de transição dos dispositivos de PEDOT e de PEDOT@MCM-41 com o respectivo $\Delta A$ .....	<b>49</b>
<b>Tabela 12</b> - Tabela comparativa entre as eficiências de coloração dos dispositivos de PEDOT e de PEDOT@MCM-41.....	<b>50</b>
<b>Tabela 13</b> – Alterações na síntese do material P3.3 em relação ao material P3.2.....	<b>68</b>
<b>Tabela 14</b> – Alterações na síntese do material H3.3 em relação ao material H3.2.....	<b>71</b>
<b>Tabela 15</b> – Alterações na síntese do material H3.4 em relação ao material H3.2.....	<b>72</b>
<b>Tabela 16</b> – Alterações na síntese do polímero P6.2 em relação ao polímero P6.1 .....	<b>77</b>



## Índice de Esquemas

---

<b>Esquema 1</b> – Esquema sintético de P1 e P2.....	<b>16</b>
<b>Esquema 2</b> – Reacção A1.....	<b>16</b>
<b>Esquema 3</b> – Reacção A2.....	<b>17</b>
<b>Esquema 4</b> – Esquema de síntese do polímero P2.....	<b>20</b>
<b>Esquema 5</b> – Esquema de síntese do polímero P3.1.....	<b>23/67</b>
<b>Esquema 6</b> – Esquema de síntese do polímero P3.2.....	<b>23/68</b>
<b>Esquema 7</b> – Esquema de síntese do polímero P3.3.....	<b>23/68</b>
<b>Esquema 8</b> – Esquema de síntese do polímero P4.....	<b>31/69</b>
<b>Esquema 9</b> – Esquema de síntese do material híbrido H1.....	<b>35/70</b>
<b>Esquema 10</b> – Esquema de síntese do material híbrido H3.2.....	<b>36/71</b>
<b>Esquema 11</b> - Esquema de síntese do material híbrido H3.3.....	<b>36/71</b>
<b>Esquema 12</b> – Esquema de síntese do material hírido H3.4.....	<b>37/72</b>
<b>Esquema 13</b> - Método utilizado para a síntese dos materiais híbridos anteriormente reportados.....	<b>43</b>
<b>Esquema 14</b> - Primeiro método utilizado para diminuir o excesso de EDOT em solução com polimerização química originando o material H3.4.1.....	<b>44</b>
<b>Esquema 15</b> - Método utilizado para diminuir o excesso de EDOT em solução através de fotopolimerização originando o material H3.5.....	<b>45</b>
<b>Esquema 16</b> - Esquema de síntese de PEDOT@MCM-41 por sublimação que deu origem ao material H3.6.....	<b>45</b>
<b>Esquema 17</b> – Esquema sintético para a obtenção de P5.....	<b>53/75</b>
<b>Esquema 18</b> – Esquema de síntese de P6.....	<b>54</b>
<b>Esquema 19</b> – Esquema de síntese de 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno.....	<b>65</b>
<b>Esquema 20</b> – Esquema de síntese do polímero P1.....	<b>66</b>
<b>Esquema 21</b> – Esquema de síntese do polímero P2.....	<b>67</b>
<b>Esquema 22</b> – Esquema de síntese do material híbrido H3.1.....	<b>70</b>
<b>Esquema 23</b> – Esquema de síntese do material híbrido H3.4.1.....	<b>72</b>
<b>Esquema 24</b> – Esquema de síntese do material híbrido H3.5.....	<b>73</b>
<b>Esquema 25</b> – Esquema de síntese do material híbrido H3.6.....	<b>73</b>
<b>Esquema 26</b> – Esquema de síntese do polímero P6.1.....	<b>76</b>





# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 - Electrochromismo

Define-se electrochromismo como uma mudança visível e reversível de cor associada a uma reacção oxidação-redução induzida electroquimicamente. Um material electrocrómico pode ser um composto orgânico ou inorgânico e necessita de estar em contacto com um eléctrodo de maneira a promover a transferência de electrões<sup>[1]</sup>. A transferência de electrões pode ocorrer em solução, neste caso o material electrocrómico deve ser depositado num eléctrodo e mergulhado num electrólito líquido de maneira a facilitar a transferência de electrão. Em outros sistemas o material electrocrómico pode ser depositado num eléctrodo e construído um dispositivo no estado sólido, neste caso o electrólito é uma matriz sólida responsável pela corrente iónica entre dois eléctrodos.

Um dispositivo electrocrómico no estado sólido tem essencialmente a mesma estrutura de uma bateria recarregável em que os eléctrodos são separados por um electrólito para permitir a transferência dos electrões, e a mudança de cor ocorre pela aplicação de um baixo potencial, geralmente entre 1 e 5V. Depois de aplicado o potencial e de observada a alteração de cor, o estado redox pode manter-se mesmo sem aplicar o potencial, fenómeno denominado de “efeito de memória”<sup>[2]</sup>

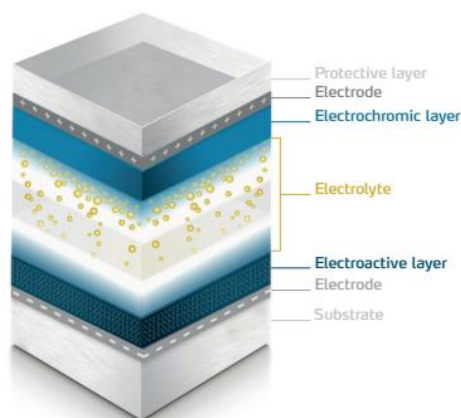


Figura 1: Esquema de uma célula electrocrómica [3]

Este dispositivo apresenta uma estrutura do tipo *sandwich*, por exemplo: PET/ITO / electrocrómico / electrólito / electrocrómico / ITO/PET). O PET é um substrato (politereftalato de etileno) sobre o qual está depositado uma camada de ITO (óxido de estanho e índio), que para além de ser condutor é transparente o que permite a observação da mudança de cor [2]. O electrocrómico é depositado sobre o ITO e, sobre este, o electrólito. O óxido de estanho e índio (ITO) pode ser aplicado em papel ou vidro, mas num substrato de PET torna a célula muito prática e flexível.

Na construção de células electrocrómicas é importante realçar a maneira como o electrocrómico é depositado na célula. Existem vários tipos de deposição, tais como impressão por jacto de tinta, serigrafia, ou por *spray*. O método de impressão por jacto de tinta é bastante preciso e rigoroso. Porém, a impressão por jacto de tinta obriga a que a tinta obedeça a alguns parâmetros reológicos tais como a tensão superficial e a viscosidade; a serigrafia é um método antigo onde a tinta é vazada pela pressão de um rolo ou um puxador através de uma tela preparada; e a deposição por *spray* é o método mais rápido e indicado para verificar se o polímero é electrocrómico. Para o efeito, materiais solúveis e que possam ser impressos formando um filme uniforme são desejáveis.

## 1.2 - Materiais Electrocrómicos

Os materiais electrocrómicos podem ser divididos em quatro grandes grupos: óxidos metálicos, como o caso do óxido de tungsténio ( $\text{WO}_3$ ) [4]; moléculas orgânicas como por exemplo os viologéneos [5]; complexos metálicos como o caso azul da prússia (PB) [6] e polímeros semicondutores conjugados. Na figura 2 está representada a estrutura química do metil-viologéneo e do azul da prússia.

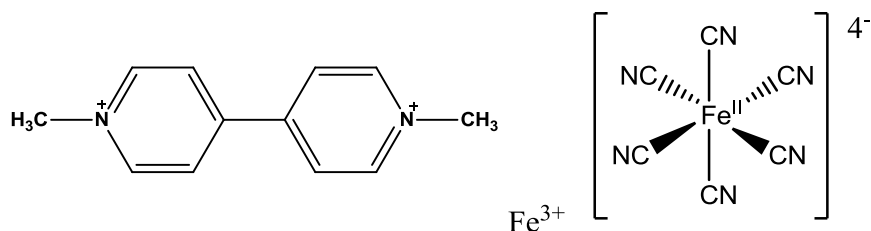


Figura 2 – Estrutura química de metil-viologéneo e de PB

Nesta dissertação irão ser estudados os polímeros semicondutores conjugados, sendo assim, esta secção é focada neste tipo de materiais electrocrômicos. Os polímeros conjugados têm tido um grande impacto nos últimos anos uma vez que são semicondutores e de um modo geral electroluminescentes.<sup>[7]</sup> Numa era crescente de dispositivos electrónicos flexíveis de elevado desempenho e utilizados em aplicações correntes do dia-a-dia, muitas vezes descartáveis, a perspectiva de produção de materiais baratos que cumpram os requisitos e sejam obtidos por processos simples e de baixo custo torna-se cada vez mais interessante.<sup>[8]</sup>

Neste contexto, polímeros orgânicos que combinem flexibilidade mecânica e mudança de cor com a aplicação de potencial eléctrico são atractivos industrialmente, desde que consigam ser processados a baixo custo. Polímeros semicondutores como o PEDOT (poli-3,4-(etilenodioxi)-tiofeno) têm como base estrutural uma molécula de tiofeno (figura 3) e são utilizados em aplicações electrocrômicas. Este polímero possui uma série de propriedades vantajosas em relação a outros derivados de tiofeno, tais como a sua transparência, grande estabilidade, um “band-gap” moderado e um baixo potencial redox.<sup>[9]</sup>

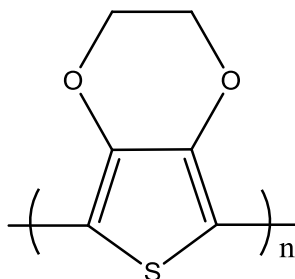


Figura 3 – Estrutura química do PEDOT

Considerando as principais aplicações, os polímeros semicondutores são usados em células fotovoltaicas, sensores, memórias, LED's e dispositivos electrocrômicos.<sup>[8]</sup> Outros polímeros semicondutores e electrocrômicos são por exemplo o poli (3,4-etilenodioxipirrole) que possui a cor vermelha e o poli (3,4-propilenodioxipirrole) que possui a cor laranja.<sup>[10]</sup> (Figura 4).

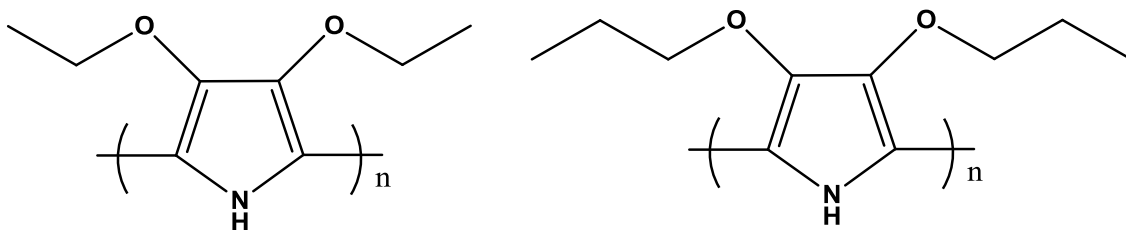


Figura 4 – Estrutura de poli (3,4-etilenodioxipirrole) e poli (3,4-propilenodioxipirrole)

### 1.3 - Materiais híbridos

Polímeros semicondutores e electrocrômicos como o PEDOT são vantajosos em relação a outros derivados de tiofeno, contudo, estes polímeros degradam-se ao longo do tempo e é necessário aumentar a sua durabilidade e, conseqüentemente, o seu desempenho electrocrômico.<sup>[11,12]</sup> A abordagem de incorporação de polímeros, como a polianilina e o poli(divinilbenzeno)<sup>[13,14]</sup> numa matriz mesoporosa foi explorada devido à sua excelente

reprodutibilidade para obtenção destes mesmos polímeros com a morfologia desejada. Os polímeros resultantes revelaram estruturas similares às cavidades mesoporosas da sílica. Estes resultados asseguram que a síntese de polímeros utilizando uma matriz inorgânica é um método promissor para a preparação de polímeros condutores nanoestruturados.<sup>[15]</sup>

A definição mais abrangente de material híbrido é que este é um material que inclui duas porções misturadas à escala molecular, normalmente, uma inorgânica e a outra orgânica. Uma definição mais detalhada distingue o tipo de interacções que ligam o material inorgânico ao material orgânico:

- Materiais híbridos de Classe I são aqueles que possuem fracas interacções entre o material inorgânico e o material orgânico como: interacções de Van der Waals, pontes de hidrogénio ou interacções electrostáticas.
- Materiais híbridos de Classe II são aqueles que possuem interacções químicas fortes entre os dois componentes como por exemplo ligações covalentes (Tabela 1).

**Tabela 1** – Diferentes interacções químicas e o carácter da ligação nos materiais híbridos

Tipo de interacção	Força da ligação (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Carácter da ligação
Van der Waals	50	Não selectivo
Pontes de Hidrogénio	5 - 65	Selectivo
Ligações iónicas	50 - 250	Não selectivo
Ligações covalentes	350	Irreversível

A maior vantagem de produzir materiais híbridos é que estes materiais podem combinar favoravelmente as propriedades do material orgânico e do material inorgânico que constituem o material híbrido (Tabela 2). Devido às inúmeras combinações possíveis esta área é muito criativa pois permite sintetizar um número ilimitado de materiais cujas propriedades ainda não foram descobertas.<sup>[16]</sup>

**Tabela 2** – Comparação das propriedades gerais de materiais orgânicos e inorgânicos

Propriedades	Materiais Orgânicos	Materiais Inorgânicos
Natureza das ligações	Covalentes, Van der Waals, Pontes de hidrogénio	Ionias ou Covalentes
Estabilidade Térmica	Baixa (<350°C – 450°C)	Alta (> 100°C)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9 – 1,2	2,0 – 4,0
Propriedades Mecânicas	Elasticidade	Dureza Força
Hidrofobicidade	Hidrofílico	Hidrofílico
Propriedades electrónicas	Polímeros semicondutores	Isolantes
Processabilidade	Alta	Baixa

#### 1.4 - Materiais Mesoporosos

Como foi referido, os materiais híbridos são constituídos por uma parte orgânica e uma parte inorgânica. Nesta dissertação, os materiais híbridos explorados têm como parte inorgânica as sílicas mesoporosas e os nanotubos de carbono.

##### 1.4.1 – Sílicas Mesoporosas

Sílicas mesoporosas são materiais inorgânicos sintetizados na presença de tensoactivos que servem de suporte para a policondensação das sílicas. Normalmente a fonte de silício são tetraortossilicatos como o TEOS (Tetraetil ortossilicato) ou o TMOS (Tetrametil ortossilicato) (Tabela 3).

**Tabela 3** – Matrizes mesoporosas relevantes e as suas abreviaturas (SBA – *Santa Barbara Amorphous*; MCM – *Mobile Composition of Matter*; HMS – *Hexagonal molecular sieves*)

Matrizes Mesoporosas	Tipo de Poro	Condições de Síntese
SBA-15	Hexagonal	Condições ácidas
MCM-41	Hexagonal	Condições básicas
MCM-48	Cúbico	Condições básicas
HMS	Pobrememente ordenados	Condições básicas

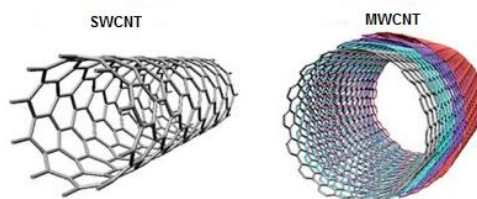
A síntese destas sílicas mesoporosas possui alguns factores que podem condicionar o tamanho de partículas e/ou o tamanho de poros. Alguns desses factores são: o tipo de tensioactivo, pH, temperatura e tempo de reacção.<sup>[17-19]</sup> Alterando estas condições de síntese é possível manipular o tamanho dos poros do material mesoporoso tendo em conta a sua finalidade<sup>[20,21]</sup> (Tabela 4).

**Tabela 4** – Alteração do tamanho de poros tendo em conta as condições de síntese em SBA-15 e MCM-41

Sílica	Surfactante	Condições	Tamanho de poro (Å)
SBA-15	Pluronic F127	20h a 25°C	54
	Pluronic P103	20h a 35°C	46
	Pluronic P123	20h a 35°C	47
		24h a 80°C	60
		48h a 80°C	77
		24h a 90°C	85
		24h a 100°C	89
MCM-41	CTAB	PH, [CTAB]	34-54

#### 1.4.2 - Nanotubos de Carbono

Para além de sílicas mesoporosas, é de grande interesse o confinamento ou a mistura de polímeros semicondutores em estruturas com uma condutividade eléctrica elevada como os nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono têm sido intensamente estudados envolvendo inúmeras aplicações devido às suas propriedades físicas, químicas e eléctricas.<sup>[22-25]</sup> Para além disso os nanotubos de carbono demonstram um desempenho elevado a baixas concentrações em comparação com outros filmes condutores de carbono ou grafite. Sendo assim, pequenas concentrações de nanotubos de carbono podem produzir condutividades eléctricas muito elevadas. Deste modo, actualmente, nanotubos de carbono de uma camada (SWCNT's) e nanotubos de carbono de múltiplas camadas são objectos de pesquisa na área dos eléctrodos transparentes.<sup>[26]</sup> (figura 5)



**Figura 5** – Estrutura de **SWCNT** (Single-walled carbon nanotubes) e de **MWCNT** (Multi-walled carbon nanotubes)

Este tipo de materiais como as sílicas mesoporosas funcionalizadas tem sido utilizados para várias aplicações como catálise; adsorção de metais, aniões, cátions e moléculas orgânicas; e espécies biologicamente activas como foi reportado por *Stein et al* <sup>[27]</sup>. Nesta dissertação, estes nanotubos de carbono serão misturados com polímeros, mais concretamente polímeros electrocrômicos de maneira a alterar as suas propriedades ópticas e a sua durabilidade.

## 1.5 - Síntese de materiais híbridos

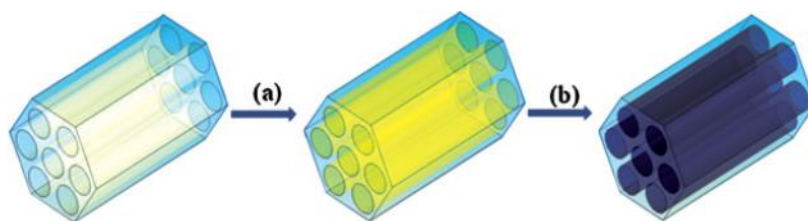
Para a obtenção dos materiais híbridos descritos existem três abordagens de síntese possíveis, cada abordagem possui as suas vantagens e desvantagens que irão ser descritas em detalhe.

### 1.5.1 - Adsorção Física

A primeira abordagem possível é a preparação de uma mistura entre o polímero e o material mesoporoso, de maneira a que o polímero se incorpore nos poros do material mesoporoso, e ocorra a formação do material híbrido, por adsorção. Esta abordagem tem a vantagem de ser facilmente processável, contudo os polímeros possuem uma massa molecular elevada, ou seja, o grau de incorporação irá ser muito baixo devido ao perigo de ocorrer bloqueamento do poro do material mesoporoso.

### 1.5.2 - Síntese “*ship-in-a-bottle*”

Esta abordagem consiste na saturação das cavidades da matriz mesoporosa com um monómero e de seguida procede-se à polimerização química. A síntese *ship-in-a-bottle* permite a difusão do monómero nas cavidades do material mesoporoso e de seguida dá-se início à polimerização (geralmente o catalisador utilizado é o cloreto de ferro III) <sup>[28]</sup> (figura 6) O polímero é construído nas cavidades do material mesoporoso, havendo a possibilidade de originar diferentes conformações do mesmo polímero <sup>[15]</sup>. Esta aproximação permite utilizar uma grande variedade de monómeros no processo de incorporação antes de proceder à polimerização. No entanto existe um grande limite difusional e o perigo de bloqueamento do poro do material mesoporoso.



**Figura 6** – Exemplo de síntese *ship-in-a-bottle*

a) *Loading* dos poros com monómero; b) Polimerização

### 1.5.3 - Grafting

Nesta aproximação denominada *Grafting* existe uma modificação do material mesoporoso com grupos funcionais orgânicos para promover uma ligação covalente entre a sílica e o tiofeno desejado, e posteriormente é promovida a polimerização química <sup>[29]</sup> (figura 7). Nesta aproximação não existe o perigo de lixiviação mas o grau de incorporação irá ser muito baixo devido à quantidade de “moléculas iniciadoras” formadas nas cavidades do material mesoporoso.

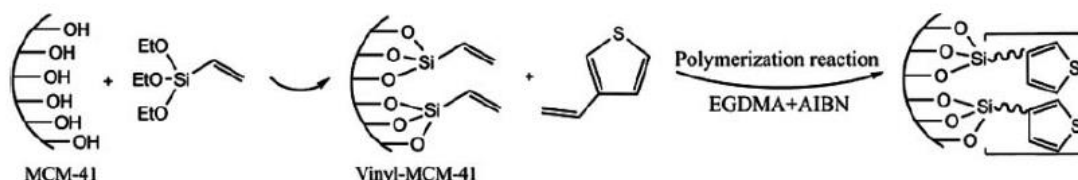


Figura 7 - Exemplo de *grafting* em MCM-41

## 1.6 – Caracterização dos dispositivos electrocrómicos

De maneira a caracterizar os materiais híbridos e os polímeros obtidos é necessário recorrer a algumas técnicas de análise que possam fornecer alguma informação qualitativa da performance dos materiais sintetizados, bem como os dispositivos electrocrómicos construídos

### 1.6.1 - Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais usadas para adquirir informação qualitativa e quantitativa sobre os processos electroquímicos. Nesta técnica é aplicado ao eléctrodo de trabalho um potencial variável continuamente com o tempo de forma a provocar reacções de oxidação ou redução e é medida a corrente resultante das reacções redox que têm lugar na superfície do eléctrodo de trabalho. É um método de caracterização simples que permite realizar estudos cinéticos e mecanísticos das espécies electroactivas.

A VC tem algumas vantagens relativamente aos outros métodos analíticos, por exemplo, limites de detecção muito baixos ( $10^{-5}$  M ou  $10^{-6}$  M), preço e manutenção de baixo custo, entre outras <sup>[30]</sup>. Na VC a célula electroquímica (figura 8) é constituída por três eléctrodos mergulhados numa solução de electrólito, os três eléctrodos que constituem a célula electroquímica são: o eléctrodo de referência, o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo.

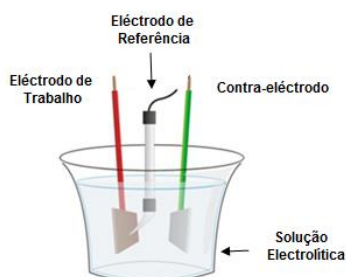


Figura 8 – Constituição da célula electroquímica



O eléctrodo de trabalho é onde ocorre a reacção redox do composto em estudo. Este eléctrodo não deve reagir quimicamente com o solvente nem com os componentes da solução. O eléctrodo de trabalho utilizado nesta dissertação é geralmente um filme de PET-ITO ou de Vidro-FTO (óxido de estanho e flúor) com o material cromogénico depositado sob o substrato.

O eléctrodo de referência, tem um valor de potencial estabelecido, sendo os valores do potencial do eléctrodo de trabalho registados como uma diferença relativamente a esse valor de referência. Eléctrodos de referência de Calomelanos ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e de Prata/Cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) são muito utilizados em VC. Um bom eléctrodo de referência necessita de ter um potencial estável com o tempo, temperatura e que não seja alterado por pequenas perturbações do sistema, como por exemplo a passagem de uma pequena corrente, ou seja, ser independente da densidade de corrente. O potencial do eléctrodo de referência não é alterado enquanto a reacção ocorre. Este eléctrodo deve também ser reversível e obedecer à equação de *Nernst*.<sup>[31]</sup> A equação de *Nernst* permite calcular a concentração a qualquer potencial aplicado, em estado estacionário:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

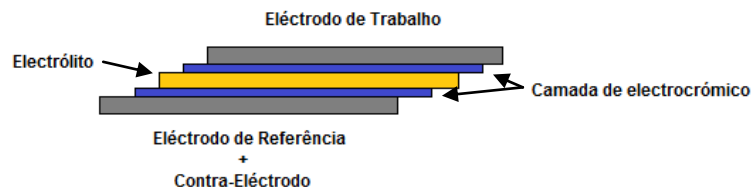
Onde E é o potencial aplicado,  $E^0$  o potencial normal da pilha, R é a constante universal dos gases, T corresponde à temperatura, n é o número de electrões transferidos, F é a constante de Faraday e Q o coeficiente da reacção entre a espécie reduzida e oxidada.

O contra-eléctrodo é usado para completar o circuito eléctrico. Desempenha um papel importante, uma vez que a corrente eléctrica atravessa o contra-eléctrodo e o eléctrodo de trabalho. Este eléctrodo serve para minimizar os erros de resistência da célula no controlo do potencial do eléctrodo de trabalho, ou seja, face a um processo electroquímico a ocorrer no eléctrodo de trabalho, o potencial deste é modificado a cada instante, devendo ligar-se um contra-eléctrodo ao potenciostáto para compensar em cada instante os desvios de potencial reajustando-o para o valor programado. É neste eléctrodo que ocorre o processo inverso de maneira a compensar o sistema, ou seja, oxida-se se estiver a ocorrer redução no eléctrodo de trabalho ou vice-versa, daí a sua designação de contra-eléctrodo. Normalmente o material utilizado como contra-eléctrodo é um fio de platina.

Por fim a solução de electrólito deve ser electroquimicamente inerte normalmente com concentração entre 0,01 M a 1 M, e pelo menos cem vezes mais concentrada do que as espécies em estudo, uma vez que este electrólito é a fonte de iões no sistema. O electrólito tem algumas funções cruciais como: aumentar a condutividade iónica da solução; minimizar o fenómeno da migração dos iões causada pelo campo eléctrico e reduzir a resistência entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo. Este electrólito deve ser puro, pode ser um sal inorgânico ou orgânico, um ácido ou uma base. Em electrocromismo os sais de lítio são bastante utilizados, como por exemplo o perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ).<sup>[32]</sup>

A voltametria cíclica no decorrer desta dissertação também foi efectuada em dispositivos no estado sólido, neste caso um dos eléctrodos funciona como eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo está ligado ao eléctrodo de referência (figura 9)

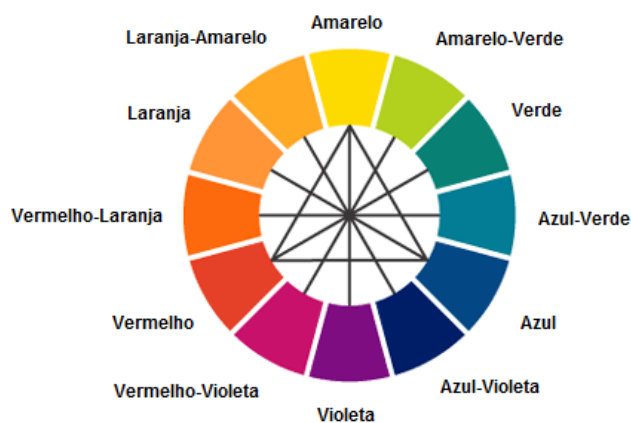
Em dispositivos do estado sólido usa-se um electrólito de cura UV propriedade intelectual da Ynvisible® denominado YnvEI.



**Figura 9** – Dispositivo no estado sólido com os respectivos eléctrodos a quando aplicada uma voltametria cíclica ao dispositivo

### 1.6.2 - Espectroelectroquímica

O contraste óptico é definido pela diferença de cor observada entre o estado reduzido e o estado oxidado e pode ser determinado através de medidas espectroelectroquímicas. Utilizando este método o contraste óptico é definido pela variação de absorvância ( $\Delta A$ ) entre o estado oxidado e o estado reduzido num filme ou dispositivo electrocrómico a um dado comprimento de onda. A luz branca inclui os comprimentos de onda de todas as cores, e a cor torna-se evidente quando fotões de uma certa parte do espectro são absorvidos pelos cromóforos; assim a cor vista é de facto a cor complementar à absorvida. Por exemplo, se a cor azul é reflectida o material absorve vermelho <sup>[1]</sup> (figura 10).



**Figura 10** – Diagrama de complementaridade de cores absorvidas e emitidas

A absorvância pode ser definida por:

$$A_{\lambda} = \ln(I_0 / I_1)$$

onde,  $I_1$  é a intensidade de luz, a um comprimento de onda específico, que atravessa a amostra e  $I_0$  é a intensidade de luz antes de atravessar a amostra. Assim, a absorvância é a fracção do logaritmo da intensidade de luz incidente a um comprimento de onda específico que é retida

pela amostra. Os espectros de absorção e o  $\Delta A$  são utilizados para definir interações e reacções, assim como calcular a concentração de uma determinada espécie amostra, explicada pela lei de *Lambert-Beer*:

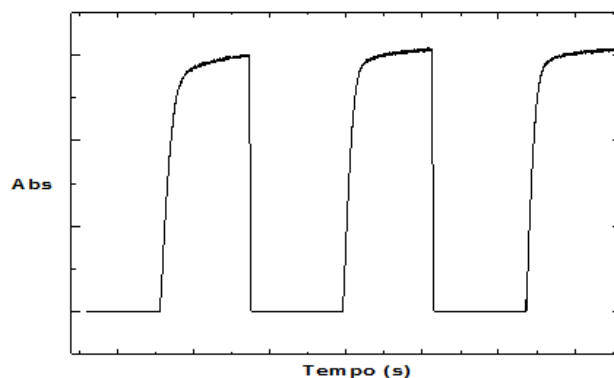
$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

onde,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar da amostra,  $l$  é a profundidade que a luz percorre na amostra e  $c$  a concentração da amostra.

Para calcular o contraste óptico de filmes ou dispositivos electrocrômicos é necessário uma montagem experimental que inclui, para além do espectrofotómetro, um potencióstato. O potencióstato é utilizado para aplicar uma janela de potenciais contínuos definidos no início da experiência ao filme ou dispositivo electrocrômico, enquanto o espectrofotómetro traça os espectros de absorção durante a aplicação desses potenciais.

### 1.6.3 - Velocidade de Transição

Velocidade de transição de um dispositivo é definida como o tempo ( $\tau$ ) necessário para o material electrocrômico transitar do seu estado descorado para o estado corado. Neste trabalho, o tempo de transição é definido como o tempo necessário para o dispositivo atingir 90% ou 70% do seu estado corado com a informação obtida entre a absorvância máxima e mínima do dispositivo ( $\Delta A$ ). Estes parâmetros são calculados com os dados obtidos no espectrofotómetro a quando da aplicação uma diferença de potencial previamente definido (figura 11).



**Figura 11** – Dados obtidos no espectrofotómetro com a aplicação do potencial a partir do potencióstato

### 1.6.4 - Eficiência de coloração

Para materiais electrocrômicos, a eficiência de coloração (CE) é definida como a mudança do contraste por unidade de carga inserida. O método geral para medir as eficiências de coloração de forma consistente foi definido pelo Reynolds<sup>[33]</sup> utilizando a seguinte equação:

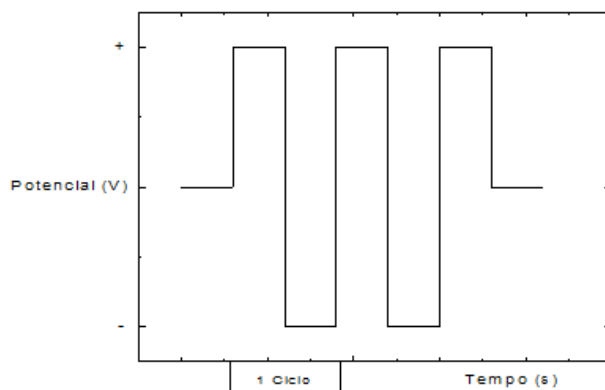
$$CE = \Delta A / \Delta Q$$

onde,  $Q'$  é a carga inserida que promove a alteração de absorvância  $\Delta A$ .

Para determinar a CE, é registado o espectro de absorvância e em simultâneo é traçado o perfil de corrente, no potenciostáto.

### 1.6.5 – Testes de durabilidade

Este método indica quantos ciclos electroquímicos o dispositivo consegue fazer a uma certa diferença de potencial aplicado. Este potencial é aplicado por um gerador de funções sob forma de uma onda quadrada (figura 12).



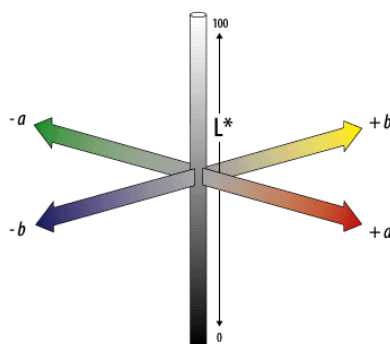
**Figura 12** – Onda quadrada aplicada pelo gerador de funções aos dispositivos electrocrómicos

Os resultados obtidos podem ser calculados utilizando coordenadas  $L^*a^*b^*$  e consiste em monitorizar o contraste de cor baseado nestas coordenadas ( $\Delta E$ ), ao longo do tempo. Estes valores de  $L^*a^*b^*$  foram definidos na CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) em 1931 *color space*, onde foi definido um sistema de três eixos X, Y e Z.

O sistema  $L^*a^*b^*$  consiste na descrição da cor utilizando três características:

1) Tom – identifica a cor pela sua localização no espectro, ou seja, o comprimento de onda associado à cor; 2) Saturação – associado aos níveis entre o preto e o branco; 3) Brilho – o brilho da cor dá-nos informação sobre a transparência da amostra. Esta aproximação permite definir a cor numericamente.

Sendo assim:  $L^*$  mede a luminosidade (preto/branco);  $+a^*$  relaciona ao vermelho;  $-a^*$  na direcção do verde;  $+b^*$  o amarelo e  $-b^*$  o azul (figura 13).



**Figura 13** – Diagrama representativo das coordenadas  $L^*a^*b^*$

Para calcular as coordenadas  $L^*a^*b$  durante a transição de cor, uma câmara digital é colocada numa caixa sob luz difusa (ver parte experimental). De seguida as imagens são analisadas com o programa MatLab utilizando o ColorChecker ® como referência, e calculadas as coordenadas  $L^*a^*b$ .

Para determinar o contraste de cor ( $\Delta E$ ) com as coordenadas  $L^*a^*b$  obtidas a seguinte equação foi utilizada:

$$\Delta E = \sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$$

onde,

$$\Delta L^* = |L \text{ reduzido} - L \text{ oxidado}|$$

$$\Delta a^* = |a \text{ reduzido} - a \text{ oxidado}|$$

$$\Delta b^* = |b \text{ reduzido} - b \text{ oxidado}|$$

Sendo assim, a degradação do dispositivo é calculada utilizando a diferença de contraste nos primeiros ciclos e o contraste após um número  $n$  de ciclos. O contraste total entre o estado descorado e corado é medido no início da experiência ( $\Delta E_i$ ). Uma diferença de potencial é aplicada ao dispositivo de maneira a originar um ciclo: corado para descorado e vice-versa.

A comparação da variação máxima (100%) após a aplicação de  $n$  ciclos ( $\Delta E_n$ ) e o  $\Delta E_i$  permite o cálculo da perda de variação de cor denominada % de retenção de cor (%RC).

$$\%RC(\lambda, nm) = (\Delta E_n \times 100 / \Delta E_i)$$

# Capítulo 2

## Resultados

Para a produção de materiais híbridos funcionais é necessário sintetizar previamente a parte orgânica individualizada (polímeros) e fazer a análise quanto ao seu desempenho electrocrómico para serem utilizados como referência para o seu respectivo material híbrido.

Nesta dissertação os materiais mesoporosos estudados são as sílicas mesoporosas e os nanotubos de carbono reportados nos capítulos **2.1.2** e **2.2** respectivamente.

Como foi referido, o principal objectivo deste trabalho é o melhoramento e o ajuste das propriedades funcionais de materiais cromogénicos, designadamente as suas propriedades ópticas e a durabilidade. Para cumprir este objectivo foi previamente desenhada uma estratégia que, após a síntese do polímero ou material híbrido, será tida em conta de maneira a obter um dispositivo electrocrómico funcional.

A estratégia é a seguinte:

- A. Testes de solubilidade** – Após a síntese do material, o polímero ou material híbrido será submetido a testes de solubilidade, no caso dos materiais híbridos os solventes testados terão como objectivo originar a melhor dispersão possível.
- B. Formulação de uma tinta** – Neste passo, uma tinta é formulada com a finalidade de solubilizar/dispersar o polímero/material híbrido para ser impresso no ponto C.
- C. Impressão** – Numa primeira abordagem, a impressão por *spray* é a técnica mais indicada devido à sua simplicidade e ausência de aditivos que possam remover a funcionalidade de polímeros ou materiais híbridos. Também podem ser utilizadas as técnicas de serigrafia, ou impressão por jacto de tinta.
- D. Caracterização em solução** – Será feita a análise electroquímica dos materiais depositados em eléctrodos PET-ITO ou vidro-FTO através de voltametria cíclica e espectroelectroquímica em solução.
- E. Construção de um dispositivo electrocrómico** – Através do *Know-how* da empresa *Ynvisible®*, serão construídos dispositivos electrocrómicos com os materiais obtidos.

**F. Caracterização dos dispositivos electrocrômicos** – Depois da construção dos dispositivos electrocrômicos será feita a sua análise electroquímica, espectroelectroquímica e nos casos em que faça sentido será medida a velocidade de transição, eficiência de coloração e testes de durabilidade.

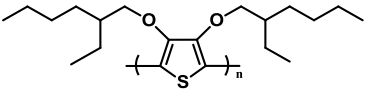

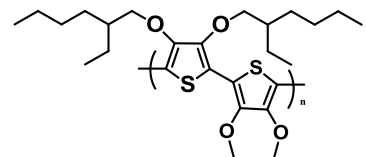

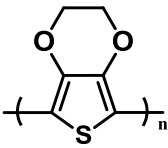

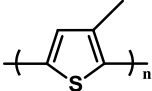

## 2.1. - Dispositivos electrocrômicos com polímeros semicondutores e materiais híbridos

### 2.1.1 – Dispositivos electrocrômicos com polímeros semicondutores e sua caracterização

Antes de proceder à síntese dos materiais híbridos é necessário produzir a parte orgânica, ou seja os polímeros, para serem utilizados como comparação com os seus respectivos materiais híbridos no que diz respeito ao desempenho electrocrômico.

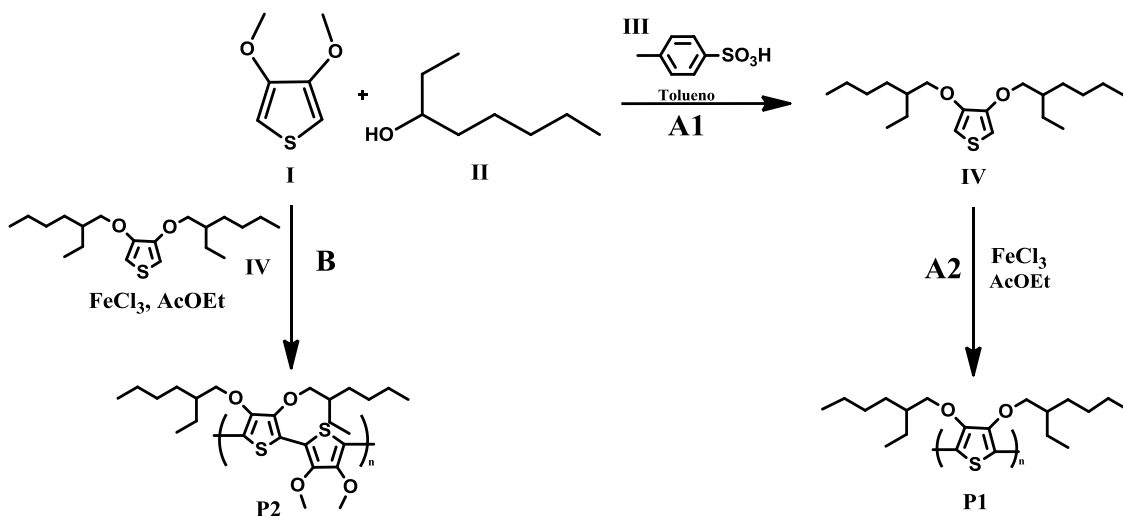
Tendo em conta esta abordagem uma série de polímeros electrocrômicos foram sintetizados para poder encarar o desafio de produzir materiais híbridos com uma maior variedade de cores e solubilidades (tabela 5)

**Tabela 5** – Lista de polímeros sintetizados com as respectivas cores

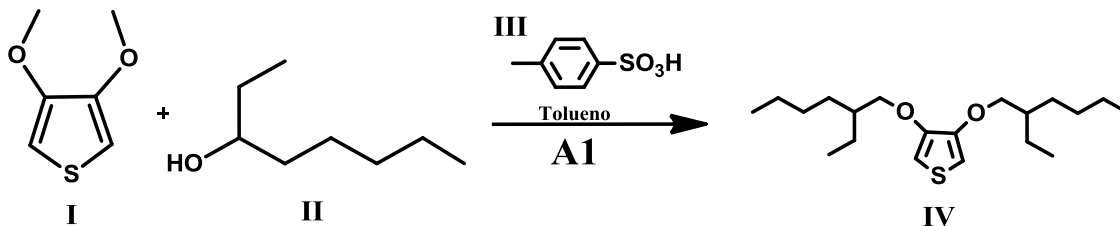
Polímero	Designação	Abreviatura	Cor
	Poli 3,4 (2-ethylhexiloxi)-tiofeno	P1	Laranja 
	Poli 3,4 (2-ethylhexiloxi)-tiofeno-co-(3,4 dimetoxi)-tiofeno	P2	Vermelho 
	Poli 3,4(etilenodioxi)-tiofeno	P3	Azul 
	Poli (3-metil)-tiofeno	P4	Vermelho 

### 2.1.1.1 - P1 e P2

A estratégia de síntese de P1 e P2 está correlacionada tal como está representado no esquema 1.

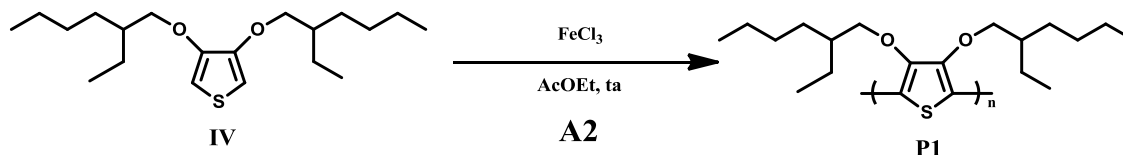


O polímero P1 foi sintetizado em dois passos, o primeiro passo (Reacção A1) consiste na síntese do monómero 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) e foi obtido através duma substituição electrofílica aromática entre o dimetoxitiofeno (I) e o 2-etilhexanol (II) onde foi utilizado o ácido *p*-toluenosulfónico (III) (esquema 2).



O segundo passo da produção deste polímero (Reacção A2) consiste na polimerização do monómero 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) utilizando cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) em excesso como catalisador (esquema 3). O cloreto de ferro promove um acoplamento carbono-carbono entre os monómeros e o excesso de  $\text{FeCl}_3$  na reacção permite manter a reacção activa durante um maior período de tempo, maximizando o seu rendimento.<sup>[34]</sup>





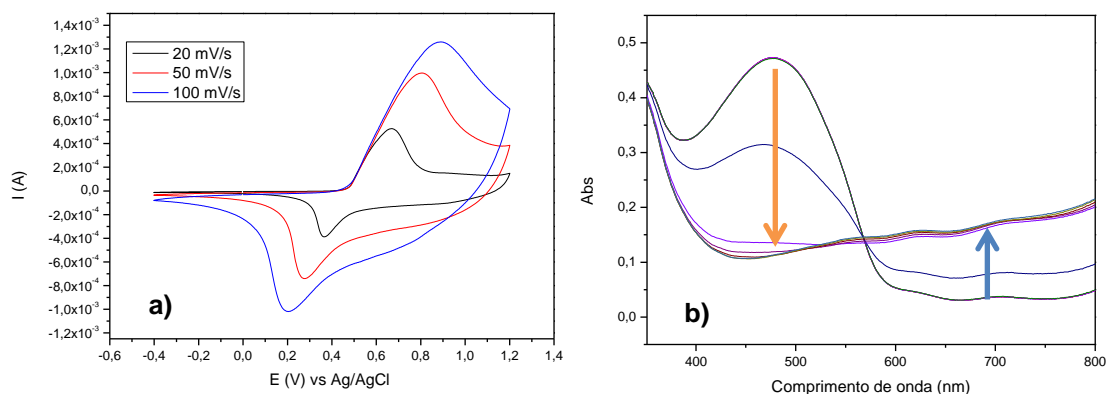
Esquema 3 – Reacção A2

O produto desta síntese possui a cor laranja e é solúvel em clorofórmio e tolueno. Foi formulada uma tinta para a impressão deste material pela técnica de *spray* em eléctrodos de PET-ITO.

A voltametria cíclica em estado líquido foi realizada de maneira a determinar os potenciais de oxidação e redução do polímero P1, estudando diferentes velocidades de varrimento. A 20mV/s é possível verificar o aparecimento do pico de oxidação do polímero P1 a 0,67V e o pico de redução a 0,36V vs Ag/AgCl (figura 14 (a)).

A espectroelectroquímica foi efectuada de maneira a compreender a relação entre os estados redox e os diferentes estados corados do polímero P1. Para cada potencial foi adquirido um espectro de absorção na região do visível (350 a 800nm) entre 0V e 1V (figura 14 (b)).

No estado oxidado (1V), não se observa uma banda de absorção bem definida porque esta se encontra deslocada para a região do infravermelho próximo, que se encontra fora da gama espectral da experiência.<sup>[35]</sup> Observou-se uma banda de absorção centrada a 474nm que corresponde à cor laranja verificada no polímero no seu estado reduzido (0V).

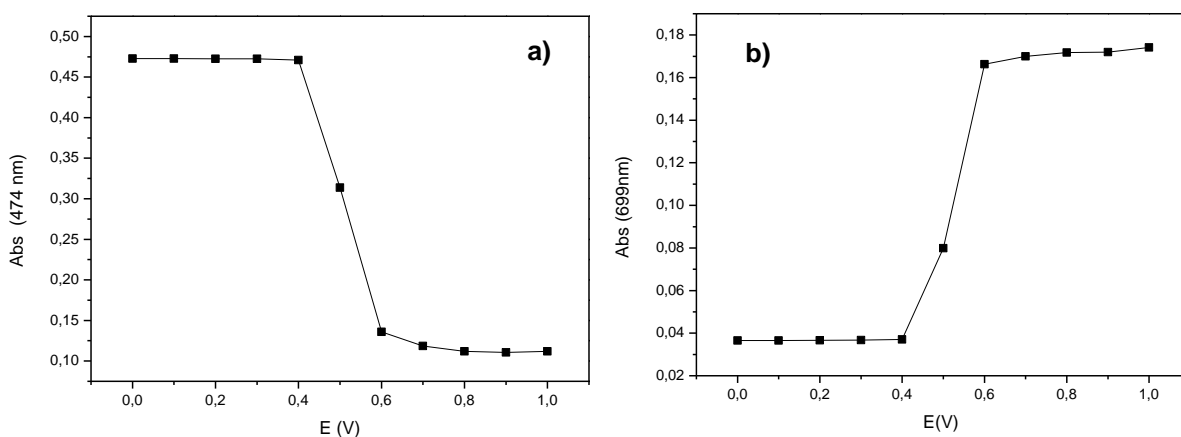


**Figura 14** - Voltametria cíclica em solução de P1 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -0,4V e 1,2V (a) e espectros de absorção do filme com P1 ao longo da titulação em solução entre 0V a 1V (b)



**Figura 15** – Cor do polímero P1 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica em solução

No gráfico da absorvância em função do potencial aplicado ao comprimento de onda 474nm observa-se uma diminuição abrupta da absorvância a partir dos 0,4V com uma estabilização a cerca de 0,6V. Esta diminuição deve-se à passagem do estado reduzido para o estado oxidado do filme com o polímero P1 (figura 16 (a)). Simultaneamente a 699nm ocorre um aumento da absorvância também entre os potenciais de 0,4V e 0,6V complementar à diminuição observada a 474nm. (figura 16 (b)). Este comportamento traduz-se na transição da cor laranja para a cor azul do polímero P1.

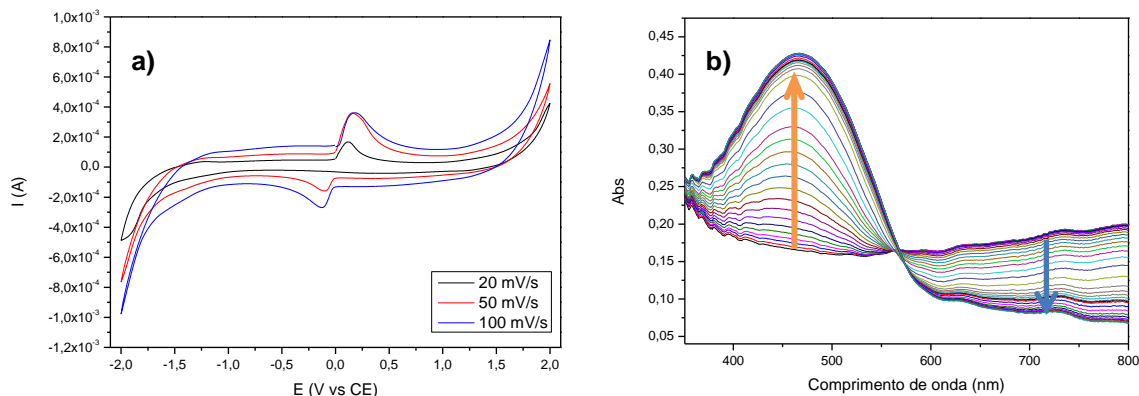


**Figura 16** – Absorvância em função do potencial do filme de P1 a 474nm (a) e 699nm (b)

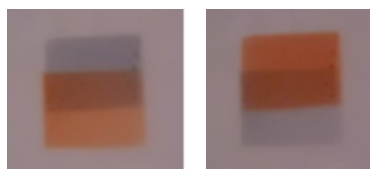
Após o estudo em solução foi construído um dispositivo electrocrómico de estado sólido usando eléctrodos de PET-ITO com o polímero depositado por *spray*, onde foi realizada uma voltametria cíclica a diferentes velocidades de varrimento. No voltamograma realizado a 20mV/s observa-se o pico de oxidação do polímero a 0,3V e o pico de redução a -0,2V (figura 17 (a)). O voltamograma possui picos de oxidação e redução com menor definição devido ao facto de ser um sistema sólido onde a difusão dos iões de  $\text{Li}^+$  na interface entre a camada do electrólito e o filme do polímero electrocrómico é um processo mais lento.

A espectroelectroquímica foi realizada no dispositivo electrocrómico aplicando uma janela de potencial entre 1,7V e -1,7V também na região visível (figura 17 (b)).

De maneira semelhante à caracterização no estado líquido observa-se uma banda de absorção centrada nos 469nm correspondente ao estado reduzido do polímero P1 (-1,7V). No estado oxidado, não se observa uma banda de absorção bem definida também devido ao provável deslocamento da banda para a região do infravermelho próximo (1,7V).

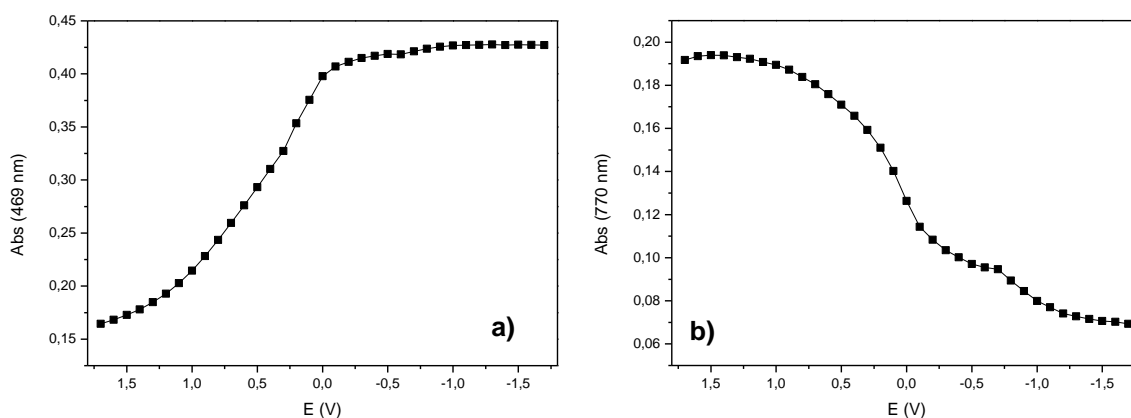


**Figura 17** – Voltametria cíclica do dispositivo com P1 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -2V e 2V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação do dispositivo com P1 de 1,7V a -1,7V (b)



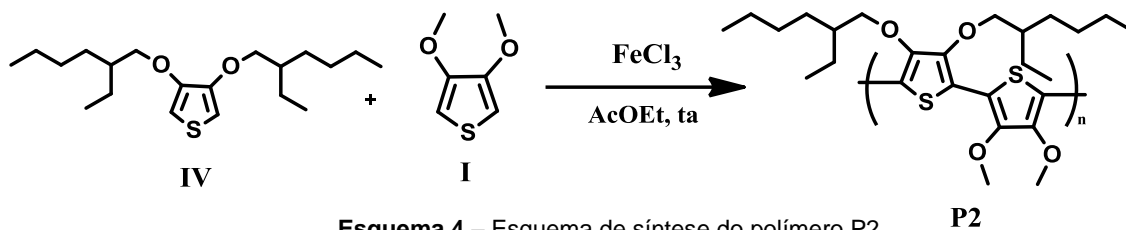
**Figura 18** – Cor do dispositivo electrocrômico com P1 durante a voltametria cíclica

Ao traçar os gráficos da absorvância em função do potencial verifica-se, em oposição ao que ocorreu no estado líquido, uma variação gradual da cor. No estado sólido ocorre uma restrição da difusão dos íons de  $\text{Li}^+$  no processo redox do material, tornando este processo de difusão mais lento (figura 19 (a) e (b)).



**Figura 19** – Absorvância em função do potencial do dispositivo com P1 a 469nm (a) e a 770nm (b)

O polímero P2 foi sintetizado aproveitando o monómero 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) juntamente com o monómero dimetoxitiofeno (I) de maneira a criar um copolímero. O catalisador utilizado foi também o  $\text{FeCl}_3$  para promover o acoplamento carbono-carbono entre os dois monómeros (esquema 4).

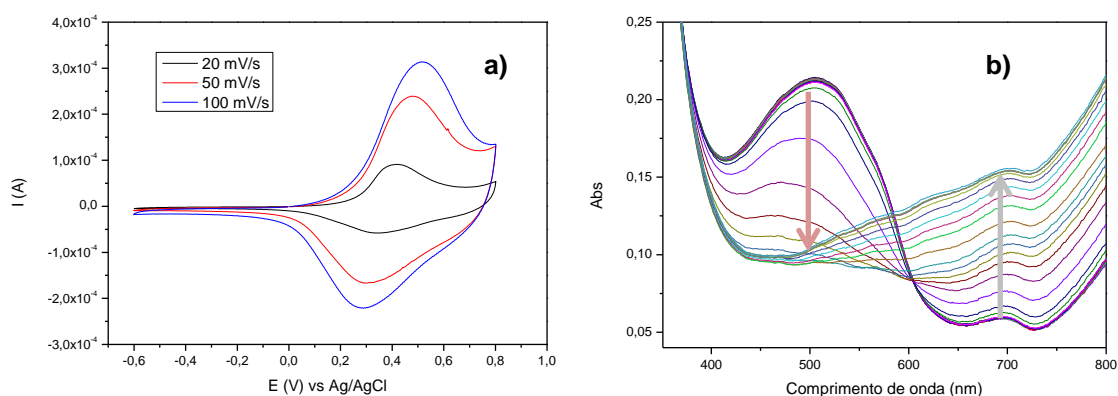


O produto da síntese do polímero P2 é vermelho e tem um aspecto vítreo à semelhança do polímero P1. Com este polímero também foi formulada uma tinta em tolueno para a impressão por *spray* em PET-ITO.

A voltametria cíclica em solução do polímero P2 foi realizada a diferentes velocidades de varrimento com o material depositado num eléctrodo de PET-ITO. A uma velocidade de varrimento de 20mV/s observa-se o pico de oxidação do polímero a 0,41V e o pico de redução a 0,34V. Comparativamente ao polímero P1, este polímero P2 possui um pico de oxidação a um potencial mais baixo enquanto que o pico de redução se mantém a cerca de 0,3V vs Ag/AgCl (figura 20 (a)).

A espectroelectroquímica em solução do filme de PET-ITO com o material P2 depositado pela técnica de *spray* foi realizada e para cada potencial foi adquirido um espectro de absorção na região visível com a aplicação de potenciais contínuos entre -1,5V e 1,5V (figura 20 (b)).

À semelhança do que foi observado no polímero P1, o estado oxidado do polímero P2 não apresenta uma banda de absorção bem definida devido ao deslocamento dessa mesma banda para a região do infravermelho próximo. A 507nm está centrada uma banda de absorção que corresponde à cor vermelha da forma reduzida do polímero P2.



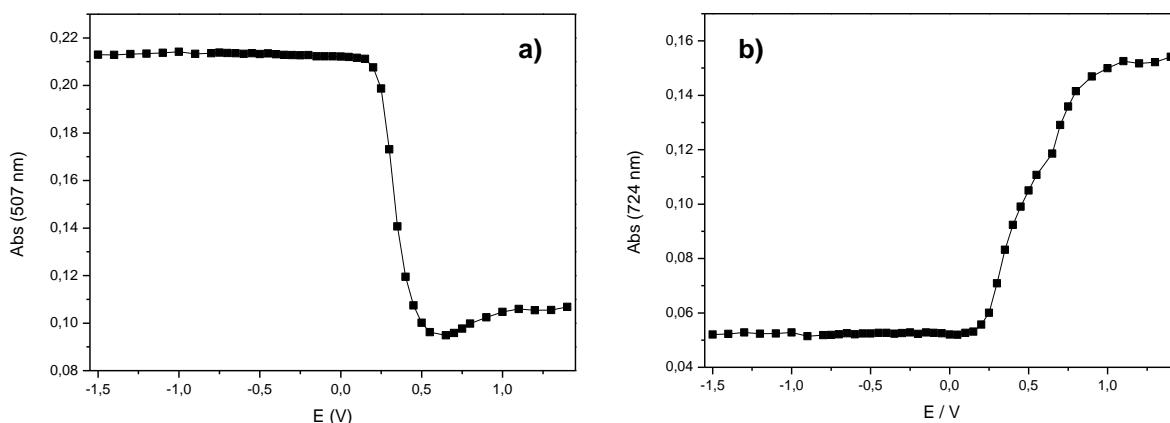
**Figura 20** – Voltametria cíclica em solução do polímero P2 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s, 50mV/s e 100mV/s) entre -0,6V e 0,8V (a) e espectros de absorção do filme com P2 ao longo da titulação em solução feita de -1,5V a 1,5V (b)



**Figura 21** – Cor do polímero P2 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica

No gráfico de absorvância em função do potencial aplicado ao comprimento de onda de 507nm observa-se a passagem do estado reduzido para o estado oxidado do polímero P2 com a diminuição da absorvância a ocorrer a partir dos 0,2V e uma estabilização a cerca de 0,5V (figura 22 (a)). Do mesmo modo, a 724nm, ocorre o aumento da absorvância do filme com o polímero P2 entre os 0,4V e os 0,6V (figura 22 (b)).

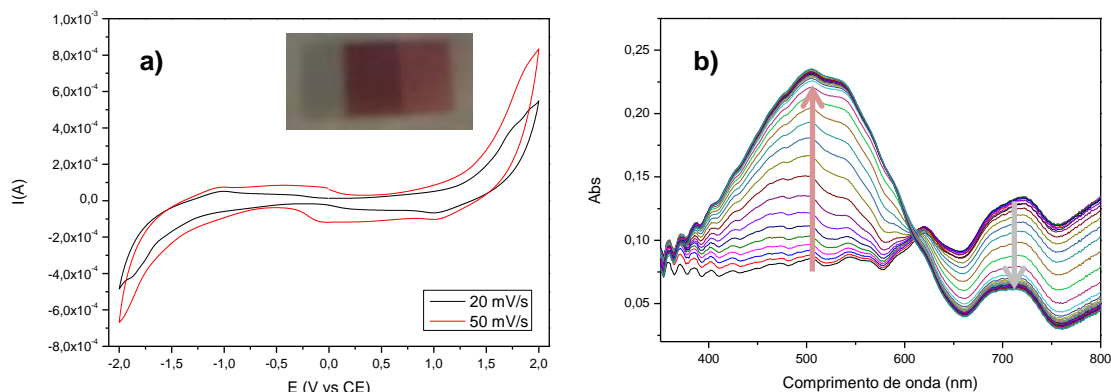
Este comportamento traduz-se na transição de cor vermelha do estado reduzido para a cor azul-cinza do estado oxidado do polímero P2.



**Figura 22** – Absorvância em função do potencial do filme com P2 a 507nm (a) e a 724nm (b)

Foi construído um dispositivo electrocrómico com o material P2, impresso pela técnica de *spray* em eléctrodos de PET-ITO e feita voltametria cíclica a duas velocidades de varrimento, 20mV/s e 50mV/s (figura 23 (a)). Observa-se a ausência de picos de oxidação e redução bem definidos neste voltamograma cíclico devido à restrição da difusão dos iões de  $\text{Li}^+$  no estado sólido. No entanto, existe alteração de cor no dispositivo ao longo da voltametria cíclica.

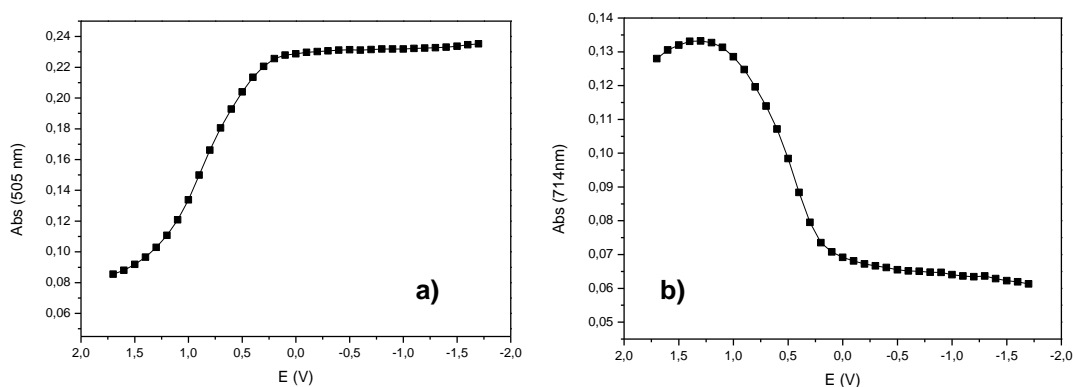
A espectroelectroquímica do dispositivo electrocrómico com o material P2 foi efectuada na região visível com a aplicação dos potenciais a variar entre 1,7V e -1,7V (figura 23 (b)). No seu estado oxidado observa-se uma banda centrada nos 714nm que corresponde ao estado oxidado do polímero P2. O seu estado reduzido possui uma banda de absorção centrada nos 505nm correspondente à cor vermelha do estado reduzido do polímero P2 observada no dispositivo.



**Figura 23** – Voltametria cíclica do dispositivo com P2 a diferentes velocidades de varrimento (20mV/s e 50mV/s) entre -2V e 2V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação do dispositivo com P2 de 1,7V a -1,7V (b)

Os gráficos traçados da absorvância em função do potencial a 505nm (figura 24 (a)) e a 714nm (figura 24 (b)) permitem observar uma variação mais gradual da absorvância comparativamente ao estudo em solução. Este aumento gradual, comparativamente ao aumento brusco da absorvância em solução repete-se de maneira semelhante ao polímero P1 quando se transita de um sistema no estado líquido para um sistema sólido.

A transição de cor dá-se entre os potenciais 1,5V e 0V observando-se uma transição da cor azul-cinza do estado oxidado para a cor vermelha do estado reduzido do dispositivo com o polímero P2.



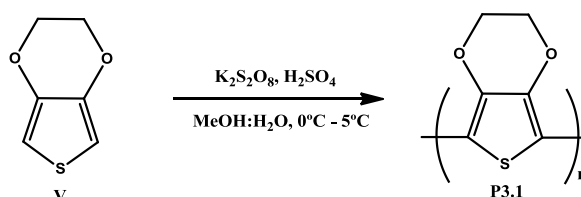
**Figura 24** – Absorvância em função potencial do dispositivo de P2 a 505nm (a) e a 714nm (b)

### 2.1.1.2 – P3 (P3.1, P3.2 e P3.3)

De seguida serão apresentados os resultados referentes ao polímero P3, sendo que foram feitas várias sínteses e caracterizações até chegar ao resultado desejado.

O polímero P3 foi sintetizado utilizando dois catalisadores diferentes, o primeiro a ser utilizado foi o persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ) com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Este catalisador promove uma polimerização oxidativa entre os monómeros de EDOT.

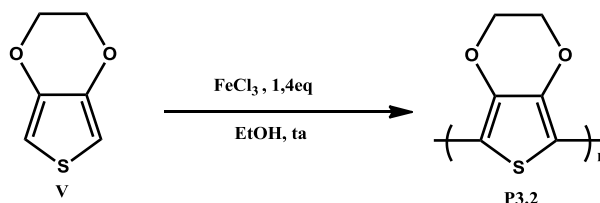
O polímero P3 produzido com persulfato de potássio é denominado P3.1 (esquema 5).



**Esquema 5** – Esquema de síntese do polímero P3.1

Foram feitos testes de solubilidade deste polímero em água, etanol e propileno carbonato, observando-se que apenas em etanol se formou uma boa suspensão deste polímero. Contudo, apesar da boa suspensão em etanol, este polímero P3.1 não apresentou qualquer funcionalidade electrocrômica. Logo, não foram feitos testes de impressão/caracterização deste polímero P3.1.

Depois dos testes feitos com o polímero P3.1 utilizando o persulfato de potássio como catalisador testou-se o catalisador  $FeCl_3$  para a formação do PEDOT. Numa primeira abordagem foram utilizados 1,4 equivalentes de catalisador para promover o acoplamento carbono-carbono entre os monómeros originando o polímero P3.2 (esquema 6).



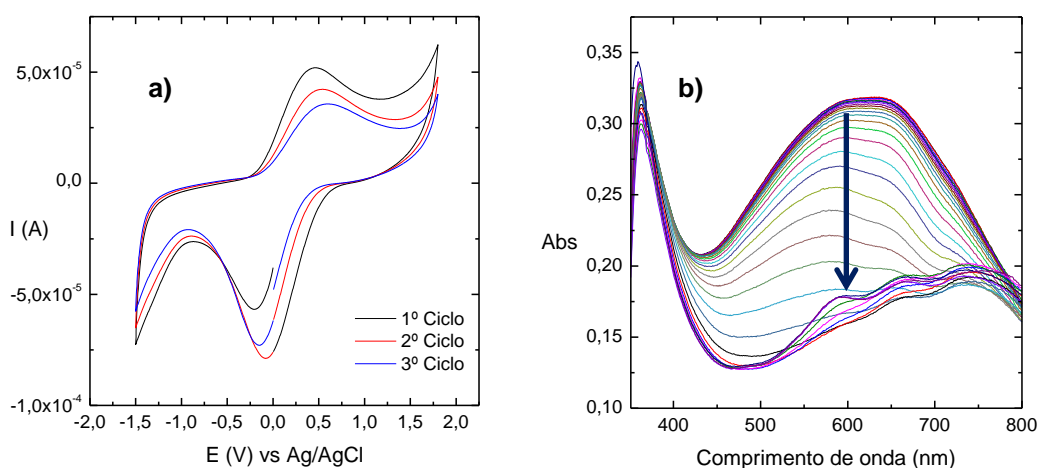
**Esquema 6** – Esquema de síntese do polímero P3.2

Foram igualmente feitos testes de solubilidade deste polímero em água, etanol e propileno carbonato. Neste caso o etanol e o propileno carbonato formaram boas suspensões do polímero, com misturas bastante homogêneas.

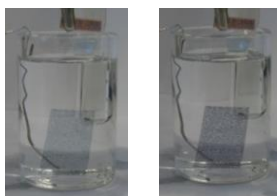
Para este polímero P3.2 foram formuladas duas tintas, impressas e caracterizadas, uma para a impressão por jacto de tinta e outra para serigrafia. No caso da impressão por jacto de tinta foi formulada uma tinta deste polímero em propileno carbonato e impressa no substrato PET-ITO.

No entanto, a formulação feita para jacto de tinta deste polímero não obedece aos parâmetros reológicos da impressora, o que faz com que, depois de impressas algumas camadas, a cabeça de impressão fique inutilizável, o que torna a impressão por jacto de tinta destes polímeros e posteriormente dos materiais híbridos um método não viável devido ao tamanho das partículas. Aos filmes obtidos foi efectuada a sua caracterização em solução e em estado sólido.

No voltamograma cíclico em solução foram determinados os potenciais de oxidação e redução deste polímero P3.2 impresso pela técnica de jacto de tinta. Observa-se o pico de oxidação do polímero a 0,5V e o pico de redução a -0,16V. A voltametria foi realizada durante 3 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -1,5V a 1,8V vs Ag/AgCl (figura 25 (a)). A espectroelectroquímica do filme de PET-ITO com o polímero P3.2 impresso por jacto de tinta foi realizada traçando-se espectros de absorção na região do visível entre -1,5V e 1,5V (figura 25 (b)). Observou-se uma banda de absorção centrada nos 604nm que corresponde à cor azul do polímero do seu estado reduzido.



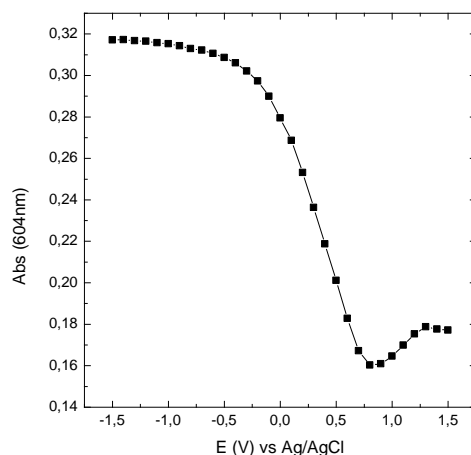
**Figura 25** – Voltamograma cíclico do polímero P3.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos, entre -1,5V e 1,8V (a) e espectros de absorção ao longo da espectroelectroquímica ao filme com P3.2 impresso por jacto de tinta de -1,5V a 1,5V (b)



**Figura 26** – Cor do polímero P3.2 impresso por jacto de tinta no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica



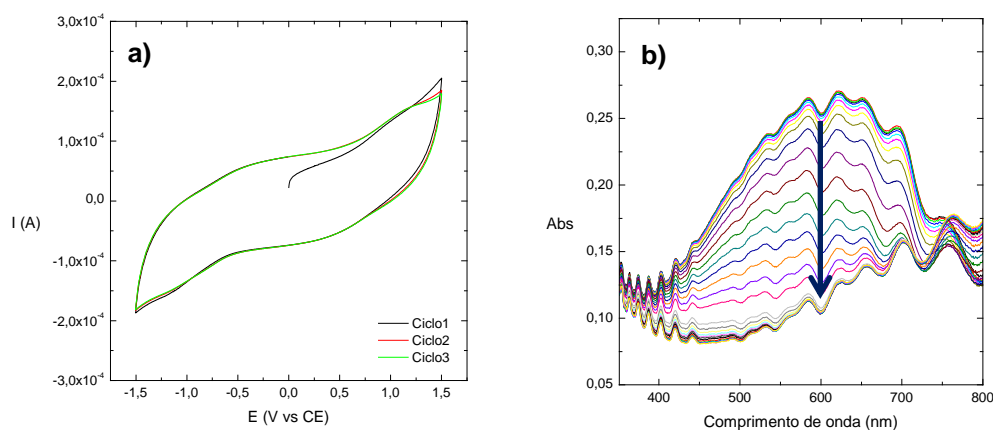
No gráfico da absorvância em função do potencial aplicado ao comprimento de onda de 604nm observa-se uma diminuição da absorvância a partir dos -0,5V até aos 0,7V. Esta diminuição de absorvância corresponde à passagem do estado reduzido para o estado oxidado do polímero P3.2. Visualmente este comportamento traduz-se na passagem do estado corado (azul) do filme para o estado descorado (figura 27).



**Figura 27** – Absorvância em função do potencial do filme de P3.2 a 604nm

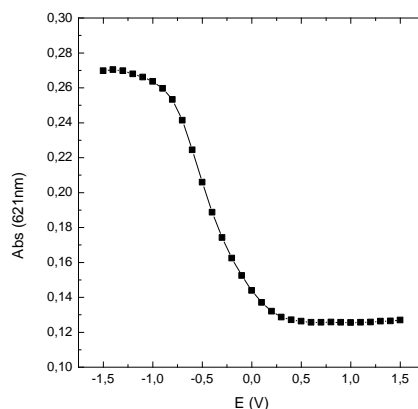
Foi construído um dispositivo com os filmes impressos deste polímero P3.2 em eléctrodos de PET-ITO pela técnica de jacto de tinta à qual foi realizada a experiência de voltametria cíclica. Neste voltamograma cíclico observa-se a ausência de picos de oxidação e redução bem definidos devido ao facto deste ser um sistema sólido (figura 28 (a)).

A espectroelectroquímica foi realizada a este dispositivo também na região do visível à semelhança dos polímeros anteriores com uma janela de potencial a variar entre os -1,5V e 1,5V. Para cada potencial foi traçado um espectro de absorção e observou-se uma banda de absorção com o máximo centrado a 621nm que corresponde ao estado reduzido do polímero P3.2 depositado no eléctrodo de trabalho (figura 28 (b)).



**Figura 28** – Voltamograma cíclico do dispositivo com P3.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos de -1,5V a 1,5V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P3.2 ao longo da titulação de -1,5V a 1,5V (b)

O gráfico de absorvância em função do potencial aplicado ao comprimento de onda 621nm foi traçado e, tal como na caracterização no estado líquido, existe uma diminuição da absorvância que corresponde à transição do estado reduzido para o estado oxidado, ou seja, a transição do estado corado para o estado descorado (figura 29).

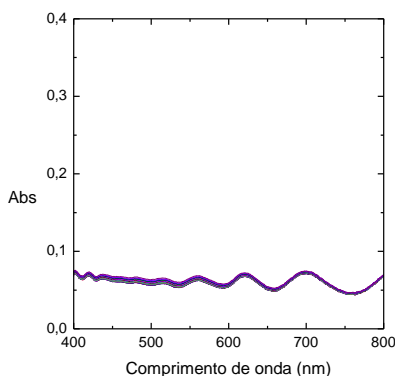


**Figura 29** - Absorvância em função do potencial do dispositivo com P3.2 a 621nm

Na impressão por serigrafia deste material P3.2 foi utilizada uma base de serigrafia comercial denominada "Base CLEVIUS". Esta base tem na sua composição 74% de propileno glicol, 15% de etileno glicol, 2% de Silica-gel e os restantes 9% são o composto a utilizar, neste caso o polímero P3.2. Esta formulação para serigrafia com o material P3.2 foi impressa apenas para a construção de um dispositivo de maneira a testar a sua funcionalidade. O dispositivo não possui actividade electrocrômica devido ao facto da formulação e os aditivos utilizados retirarem a funcionalidade do material. O método de serigrafia necessita de uma formulação com uma maior consistência e estes aditivos são necessários para tornar possível a impressão, logo, o método de serigrafia não foi utilizado com mais nenhum polímero ou material híbrido ao longo desta dissertação.

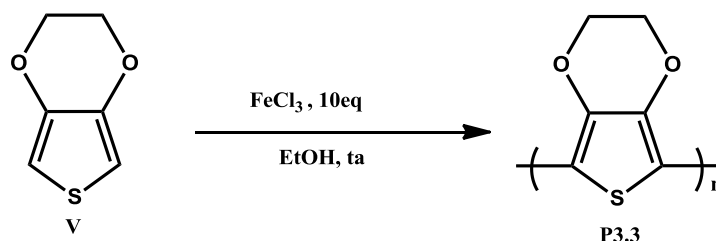
Apesar de não se observar qualquer alteração de cor no dispositivo foi realizada a experiência de espectroelectroquímica no dispositivo de maneira a verificar se existe alguma alteração significativa da absorvância não detectável a olho nu.

Como demonstra a figura 30, o dispositivo não é funcional e não existe qualquer alteração da absorvância.



**Figura 30** – Espectros de absorção do dispositivo com o polímero P3.2 impresso por serigrafia ao longo da titulação de -1,5V a 1,5V

Depois da análise do polímero P3.2 ainda foi realizada mais uma síntese no que diz respeito ao PEDOT, utilizando o  $\text{FeCl}_3$  como catalisador mas agora com um número diferente de equivalentes, mais concretamente 10 (esquema 7).

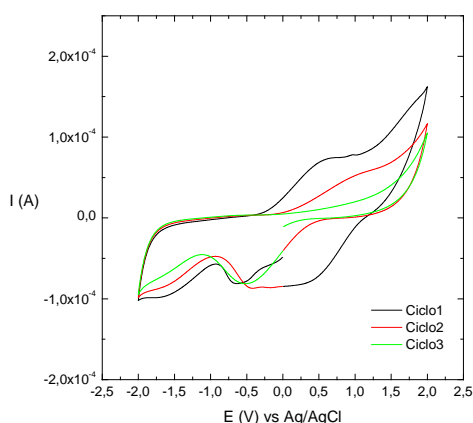


**Esquema 7** – Esquema de síntese do polímero P3.3

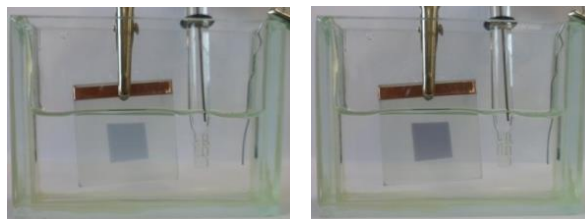
O produto desta síntese é, tal como os polímeros anteriores, um pó azul, mas comparando este produto com os das reacções anteriores, é claramente mais escuro devido ao uso de um maior número de equivalentes de ferro.

À semelhança dos polímeros anteriores de PEDOT este polímero P3.3 forma uma boa dispersão em etanol e será utilizada a técnica de impressão por *spray* em vidro-FTO. O uso de eléctrodos de vidro-FTO em vez de PET-ITO deve-se a um teste feito ao material híbrido H3.3 (ver capítulo 2.1.2.2) que após a impressão por *spray* em eléctrodos de PET-ITO não apresentava electrocromismo. Foi então testado o substrato vidro-FTO com resultados positivos no que diz respeito à funcionalidade desse material híbrido. Sendo assim, este polímero P3.3 foi apenas impresso em eléctrodos de vidro-FTO.

A voltametria cíclica ao eléctrodo de vidro-FTO com o polímero P3.3 foi efectuada a uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos, entre -2V e 2V. Esta experiência permite observar os picos de oxidação e de redução do polímero. No 2º ciclo observa-se o pico de oxidação do polímero a 0,6V e o pico de redução a -0,6V vs Ag/AgCl (figura 31).



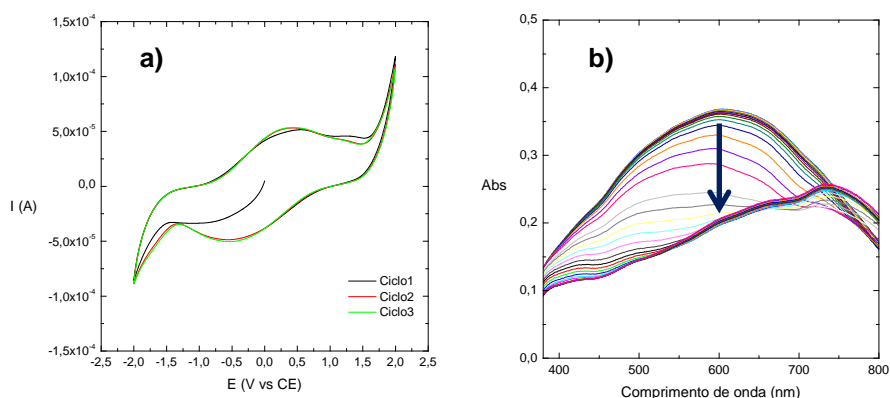
**Figura 31** – Voltamograma cíclico do filme de P3.3 impresso em vidro-FTO com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V



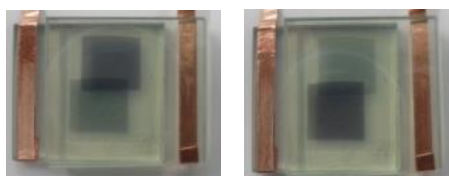
**Figura 32** – Cor do polímero P3.3 impresso em vidro-FTO no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) durante a voltametria cíclica

Foi construído um dispositivo em eléctrodos de vidro-FTO com este material P3.3 e realizada uma voltametria cíclica a uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos entre -2V e 2V de maneira a determinar os potenciais de oxidação e redução. O pico de oxidação surge a 0,45V e o pico de redução a -0,45V (figura 33 (a)).

A espectroelectroquímica realizada no dispositivo construído com o material P3.3 em vidro-FTO tem, como nos polímeros anteriores, o objectivo de relacionar os estados redox com os estados corado e descorado do polímero P3.3. Foram traçados espectros de absorção ao longo da aplicação do potencial aplicado entre -2V e 2V e observa-se o aparecimento de uma banda centrada nos 600nm que corresponde ao estado reduzido do polímero P3.3 (figura 33 (b)).

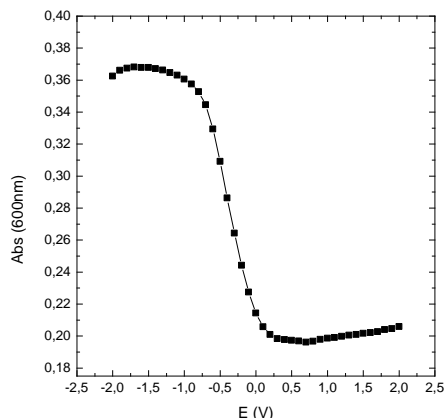


**Figura 33** – Voltamograma cíclico do dispositivo com o material P3.3 a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P3.3 ao longo da titulação de -2V a 2V (b)



**Figura 34** – Aspecto do dispositivo em vidro-FTO do material P3.3 durante a voltametria cíclica

No gráfico da absorvância em função do potencial ao comprimento de onda 600nm observa-se uma diminuição da absorvância ao longo da aplicação do potencial. Esta alteração de estados redox ocorre entre -1V e 0,5V e corresponde ao desaparecimento da cor azul do polímero no dispositivo electrocrômico (figura 35).



**Figura 35** – Gráfico da absorvância em função do potencial do dispositivo com P3.3 a 600nm

Após a caracterização de voltametria cíclica e de espectroelectroquímica foi calculada a velocidade de transição de dispositivos com material P3.3 impressos pela técnica de *spray* em eléctrodos de vidro-FTO. Para esta experiência foram preparadas 3 réplicas do material P3.3 em vidro-FTO com o mesmo número de camadas (5 camadas), o ensaio foi aplicado de igual modo às 3 réplicas e os resultados deste estudo estão representados na tabela 6.

**Tabela 6** – Tabela com os resultados do cálculo da velocidade de transição para as réplicas do polímero P3.3

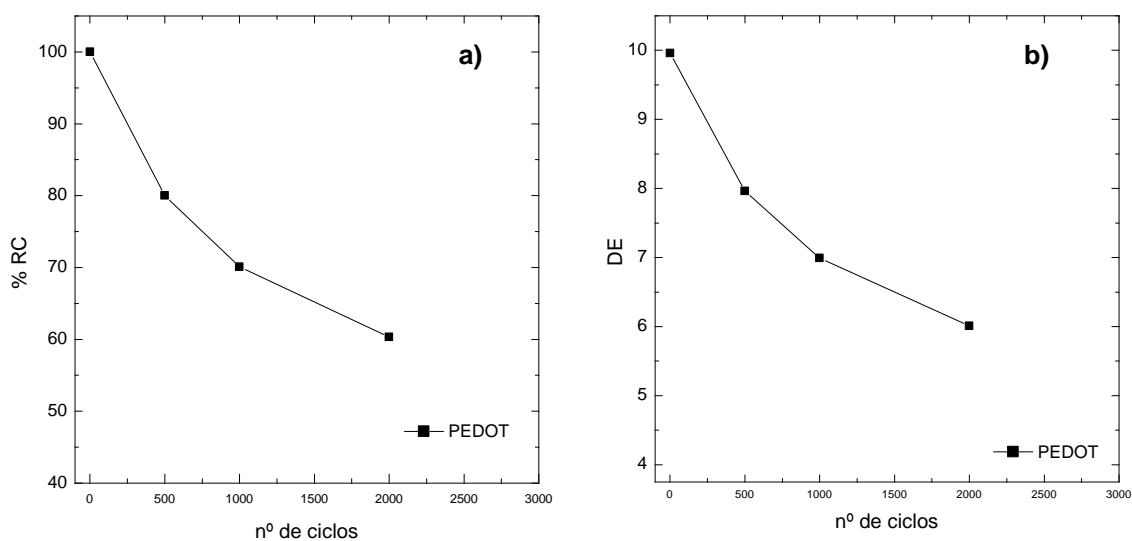
	Tempo para atingir 90% da Abs max. (s)	Tempo para atingir 70% da Abs max. (s)	$\Delta A$
Média das 3 réplicas	12,3	7,5	0,16

Após o cálculo dos tempos de transição, a partir das mesmas 3 réplicas foi calculada a eficiência de coloração. O tempo utilizado para o cálculo da eficiência de coloração foi o tempo que o dispositivo demora a atingir 90% da sua absorvância máxima e a área do electrocrômico  $1\text{cm}^2$  (Tabela 7).

**Tabela 7** – Resultados da eficiência de coloração das réplicas com o polímero P3.3,  $Q_c$  é a carga consumida na coloração do dispositivo (-2V) e  $Q_b$  é a carga consumida na descoloração do dispositivo (2V)

	Voltagem (V)	Tempo (s)	$\lambda$ (nm)	$Q_c$ (C.cm <sup>-2</sup> )	$Q_b$ (C.cm <sup>-2</sup> )	$\Delta A$	CE (C <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )
Média	-2/2	12,3	600	-0,0052	0,0054	0,16	28,04

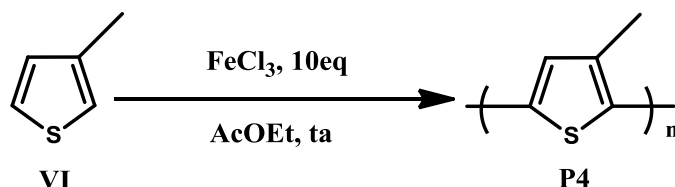
Foram realizados os testes de durabilidade destas mesmas 3 réplicas de acordo com o descrito na parte experimental. As 3 réplicas foram sujeitas a 3000 ciclos, a partir dos 2000 ciclos as células começaram a degradar devido ao aparecimento da cor castanha nos dispositivos. Abaixo representados estão os resultados obtidos, através das funções aplicadas pelo programa MatLab, sob a forma de um gráfico de %RC e do  $\Delta E$  em função do número de ciclos (figura 36). Os valores de %RC e d  $\Delta E$  foram calculados a partir das coordenadas  $L^*a^*b^*$ .



**Figura 36** – Representação gráfica da retenção de cor (a) e do  $\Delta E$  (b), em função do nº de ciclos das 3 réplicas em vidro-FTO do polímero P3.3

### 2.1.1.3 – P4

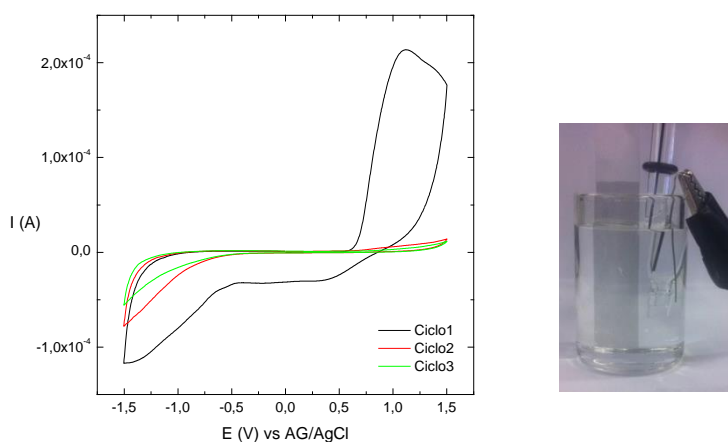
O polímero P4 foi sintetizado de maneira similar aos polímeros anteriores, com  $\text{FeCl}_3$  como catalisador, também utilizando 10 equivalentes (esquema 8).



**Esquema 8** – Esquema de síntese do polímero P4

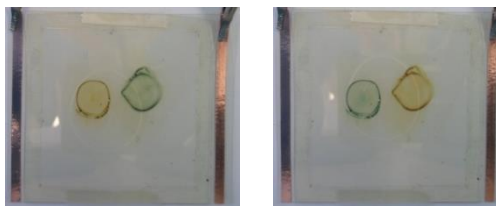
O produto da síntese é um pó vermelho escuro parcialmente solúvel em clorofórmio. Foram impressos filmes deste polímero em eléctrodos PET-ITO e vidro-FTO pela técnica de *spray* mas o material não possui electrocromismo como podemos ver na voltametria cíclica efectuada.

A partir do voltamograma cíclico efectuada ao polímero depositado em PET-ITO é possível observar um pico de oxidação a 1,11V que desaparece totalmente do 1º para o 2º ciclo. Durante esta experiência não foi visível qualquer alteração de cor (figura 37).



**Figura 37** – Voltamograma cíclico efectuada filme com o polímero P4 entre -1,5V e 1,5V com uma velocidade de varrimento de 20mV/s (esquerda) e o aspecto do filme ao longo da voltametria cíclica (direita)

Em estado sólido este material também não possui electrocromismo, no entanto, a tinta formulada com este material P4, após filtração, apresenta uma cor amarela muito intensa. Foi feito um teste por *dropcasting* em PET-ITO e construído um dispositivo de maneira a testar a sua funcionalidade. (Figura 38)



**Figura 38** – Dispositivo electrocrómico feito por *dropcasting* da solução filtrada do polímero P4 aplicando 2V/-2V

É possível verificar que a solução filtrada apresenta electrocromismo entre amarelo e verde. O facto de esta solução apresentar electrocromismo ao contrário da solução sem filtração deve-se à diferente solubilidade das diferentes cadeias de polímero sintetizadas, ou seja, a solução após a filtração contém as porções de polímero com cadeias de menor extensão que o tornam mais solúvel.



### 2.1.2 - Dispositivos electrocrómicos com materiais híbridos e sua caracterização

Como foi descrito na introdução os materiais híbridos são compostos por uma fase orgânica (polímeros) e uma fase inorgânica. Neste capítulo são reportados os resultados onde a fase inorgânica utilizada foi a sílica mesoporosa MCM-41 descrita por *Ferreira et al.* [36]

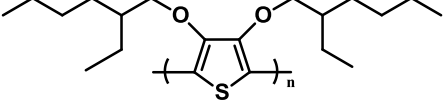
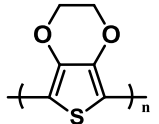
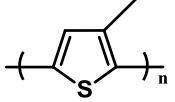
Os materiais híbridos sintetizados nesta dissertação foram produzidos através do método *ship-in-a-bottle* (figura 6). Este método requer um passo de incorporação do monómero no material mesoporoso e de seguida procede-se à polimerização. Esta aproximação tem como objectivo principal maximizar a quantidade de monómero que irá ser polimerizado dentro das cavidades do material mesoporoso e não adsorvido à superfície da sílica.

Numa primeira abordagem, a estratégia de síntese passa por produzir materiais híbridos com polímeros solúveis para posteriormente ser removido o polímero exterior à cavidade da sílica mesoporosa. Com base nesta estratégia, o primeiro material híbrido produzido tem como fase orgânica o polímero P1. Por ter solubilidade semelhante a P1, não foram produzidos materiais híbridos com P2.

Numa fase posterior e utilizando polímeros insolúveis procedeu-se à produção dos materiais híbridos com P3 e P4.

Acerca dos materiais híbridos sintetizados com P4 não foram realizados testes de caracterização devido ao facto do polímero P4 apenas apresentar electrocromismo na sua parte solúvel.

Tabela 8 – Tabela com os materiais híbridos sintetizados

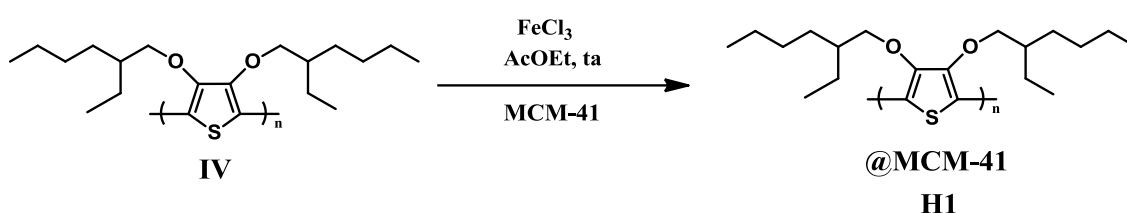
Material Híbrido	Abreviatura	Método de Síntese	Catalisador
<p><b>H1</b></p>  <p>@MCM-41</p>	H1	Polimerização química em solução	FeCl <sub>3</sub>
<p><b>H3</b></p>  <p>@MCM-41</p>	H3.1	Polimerização química em solução	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	H3.2		FeCl <sub>3</sub> (1,8eq)
	H3.3		FeCl <sub>3</sub> (3eq)
	H3.4		FeCl <sub>3</sub> (10eq)
	H3.4.1		FeCl <sub>3</sub> (10eq)
	H3.5	Fotopolimerização	IrgaCur® 819
	H3.6	Sublimação	FeCl <sub>3</sub>
<p><b>H4</b></p>  <p>@MCM-41</p>	H4*	Polimerização química em solução	FeCl <sub>3</sub>

\* Não foi feita qualquer teste com este material

Aos materiais híbridos representados na tabela 8 foi aplicado o mesmo procedimento aplicado aos polímeros, com o objectivo de comparar o desempenho dos materiais híbridos com o seu respectivo polímero individualizado.

### 2.1.2.1 - H1

Neste material híbrido sintetizado foi utilizada a estratégia de síntese *Ship-in-a-bottle* onde ocorreu a incorporação do material mesoporoso MCM-41 com o monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) e de seguida procedeu-se à polimerização utilizando  $\text{FeCl}_3$ . (esquema 9).

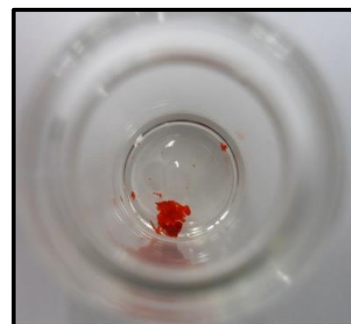


**Esquema 9** – Esquema de síntese do material híbrido H1

O produto desta síntese tem a forma de *pellets* laranjas formados pela agregação de polímero com material mesoporoso. Foram feitos alguns testes para tentar dispersar este material, mas sem sucesso.

Na tentativa de formular uma tinta para *spray* deste material híbrido, foi feita uma solução deste material em clorofórmio. Contudo, confirmando o que foi descrito por Shen, *et al* em 2008<sup>[37]</sup> estas partículas de polímero/sílica tendem a agregar-se o que torna a sua dispersão um processo difícil.

Na figura 39 podemos ver o aspecto de uma partícula deste material híbrido em clorofórmio confirmando a agregação de partículas. A solução esteve sob ultra-sons durante alguns dias e em agitação magnética e foi impossível formular uma tinta para a impressão por *spray*.



**Figura 39** – Material H1 em clorofórmio

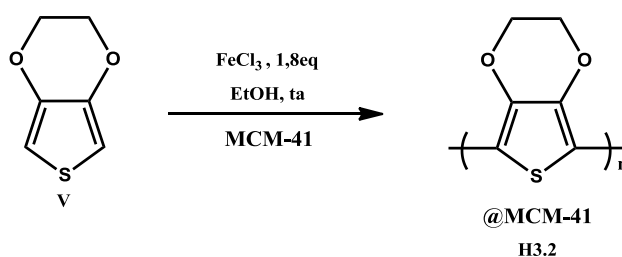
Com este resultado e como foi referido no início deste capítulo, os materiais híbridos com polímeros solúveis mostraram ser uma abordagem que não é a indicada para obter filmes destes materiais impressos e posterior caracterização. Devido à semelhança de solubilidade entre o polímero P1 e o polímero P2, não foram sintetizados materiais híbridos utilizando o polímero P2 como parte orgânica.

Passamos então à produção de materiais híbridos utilizando como parte orgânica o polímero P3.

### 2.1.2.2 - H3

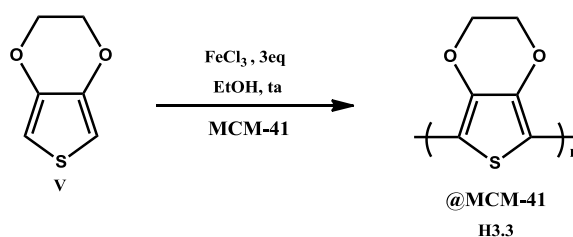
O primeiro material híbrido sintetizado foi produzido utilizando o persulfato de potássio como catalisador, como tinha sido utilizado na obtenção do polímero P3.1 originando o material híbrido H3.1. Como foi mencionado anteriormente, o polímero P3.1 não apresenta electrocromismo e o mesmo se verificou com o híbrido após a realização de voltametria cíclica de um dispositivo. A produção de polímeros funcionais de PEDOT foi conseguida utilizando o  $\text{FeCl}_3$  como catalisador, sendo assim este mesmo catalisador começou a ser utilizado para produzir os materiais híbridos com PEDOT.

O primeiro material híbrido sintetizado utilizando  $\text{FeCl}_3$  foi o material híbrido H3.2 utilizando 1,8 equivalentes de catalisador (esquema 10). O produto desta síntese é um pó ligeiramente azulado.



**Esquema 10** – Esquema de síntese do material híbrido H3.2

Foram feitos testes de solubilidade em propileno carbonato e em etanol, e o material híbrido apresenta uma boa dispersão em qualquer um destes solventes. No entanto, as soluções não apresentam uma cor significativa devido à fraca intensidade de cor no produto obtido. Foram feitos alguns testes por *dropcasting* num dispositivo electrocrômico e não foi possível observar qualquer alteração de cor. Tendo em conta este resultado foi realizada a síntese do material híbrido H3.3 utilizando o mesmo catalisador, mas com um maior número de equivalentes, 3 (esquema 11).



**Esquema 11** – Esquema de síntese do material híbrido H3.3

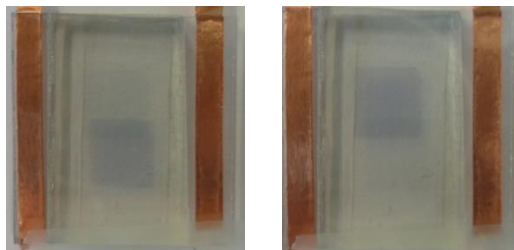
O produto é claramente mais escuro que o material híbrido anterior, e inclusive existe um aumento do rendimento da reacção, tal como aconteceu ao aumentar os equivalentes de catalisador na síntese do polímero. Foram feitos testes de solubilidade deste material híbrido em etanol obtendo-se uma boa dispersão que foi impressa pela técnica de *spray* em eléctrodos de PET-ITO.

Contudo, os dispositivos construídos utilizando o substrato PET-ITO não apresentam funcionalidade electrocrómica (figura 40).



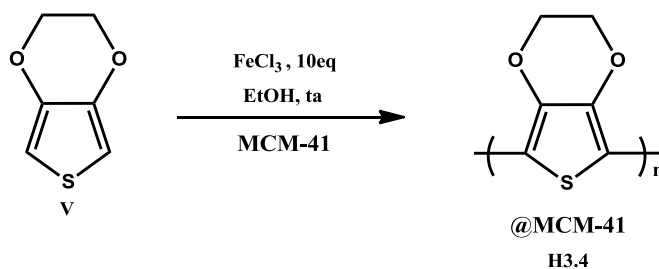
**Figura 40** – Dispositivo em PET-ITO com o material H3.3

A mesma dispersão utilizada para a impressão por *spray* em PET-ITO foi utilizada para produzir um dispositivo electrocrómico mas desta vez as impressões foram feitas em vidro-FTO (figura 41).



**Figura 41** – Dispositivo electrocrómico com o material H3.3 em vidro-FTO aplicando uma diferença de potencial de 1,6V/-1,6V com uma pequena bateria.

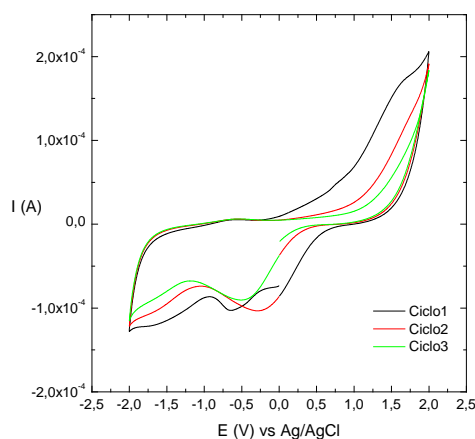
É possível ver a diferença de contraste de cor neste dispositivo apesar de ainda não ser muito significativa, ao contrário do que sucedeu no dispositivo construído em PET-ITO. Este resultado justifica o facto de na impressão do polímero P3.3 tenha sido utilizado apenas o vidro-FTO em vez de PET-ITO. Tendo em conta o fraco contraste observado no dispositivo do material híbrido H3.3 sintetizado com 3 equivalentes de  $\text{FeCl}_3$  e tirando partido de ter sido sintetizado o polímero P3.3 com 10 equivalentes de catalisador, foi produzido o material híbrido H3.4 (esquema 12).



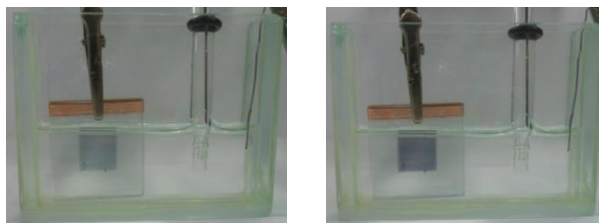
**Esquema 12** – Esquema de síntese do material híbrido H3.4

A síntese deste material híbrido foi realizada de forma análoga ao polímero P3.3 utilizando o mesmo número de equivalentes de catalisador. Este material híbrido H3.4 tem um aspecto muito similar ao seu respectivo polímero, e por comparação com os outros materiais híbridos sintetizados com PEDOT, apresenta uma cor azul mais intensa devido ao excesso de  $\text{FeCl}_3$ . À semelhança do polímero P3.3, este material híbrido H3.4 forma uma boa dispersão em etanol e foi feita a sua impressão através da técnica de *spray* em eléctrodos de vidro-FTO de maneira a comparar o desempenho do polímero com o seu respectivo material híbrido.

Foi realizada a voltametria cíclica destes filmes de maneira a determinar os picos de oxidação e redução deste material híbrido H3.4. Nesta experiência foi aplicada a mesma janela de potencial e a mesma velocidade de varrimento que tinha sido utilizada no polímero P3.3, ou seja, uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos entre -2V e 2V. Observa-se a ausência de um pico de oxidação bem definido deste material híbrido comparativamente ao polímero P3.3, o pico de redução encontra-se a aproximadamente -0,53V (figura 42).



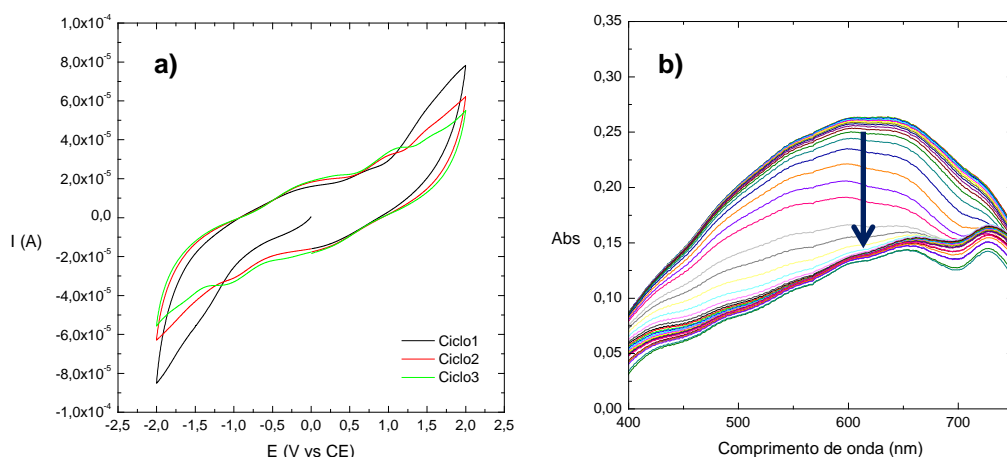
**Figura 42** - Voltamograma cíclico do filme de H3.4 impresso em vidro-FTO com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V.



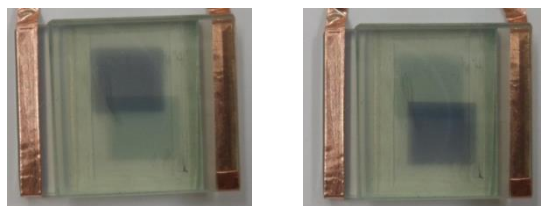
**Figura 43** - Cor do material híbrido H3.4 em vidro-FTO no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) durante a voltametria cíclica

Foi construído o dispositivo electrocrômico com este material híbrido H3.4 depositado pela técnica de *spray* em eléctrodos de vidro-FTO. A voltametria cíclica do dispositivo construído com o material híbrido H3.4 foi realizada nas mesmas condições que dispositivo do polímero P3.3 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 3 ciclos entre -2V e 2V. Na voltametria cíclica efectuada observam-se pequenos picos de oxidação ao longo dos ciclos a 1V e pequenos picos de redução a -1,1V comparativamente aos picos de oxidação e redução do dispositivo com o material P3.3 (figura 44 (a)).

A espectroelectroquímica realizada ao dispositivo electrocrômico com o material híbrido H3.4 demonstra um comportamento similar em relação ao seu respectivo polímero, apesar da banda de absorção estar centrada nos 610nm correspondente ao estado reduzido do material híbrido, enquanto que no polímero a sua banda de absorção relativa ao estado reduzido se encontrava centrada nos 600nm (figura 44 (b)).

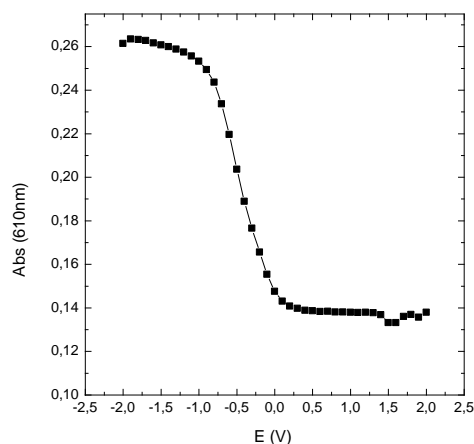


**Figura 44** – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrômico com o material H3.4 durante 3 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V (a) e espectros de absorvância ao longo da titulação do dispositivo com o material H3.4 de -2V a 2V (b)



**Figura 45** – Contraste do dispositivo electrocrômico com o material H3.4 durante a voltametria cíclica

Da espectroelectroquímica foram retirados os valores de absorvância ao comprimento de onda 610nm e traçados os valores em função do potencial aplicado. A diminuição de absorvância ao longo da aplicação do potencial no dispositivo com o material híbrido ocorre de maneira semelhante ao dispositivo com o polímero. Esta diminuição de absorvância está de acordo com a passagem do estado reduzido do material híbrido para o estado oxidado, traduzindo-se na transição do estado corado (azul) para um estado descorado (figura 46).



**Figura 46** – Absorvância em função do potencial do dispositivo com o material H3.4 a 610nm

Para calcular os tempos de transição dos dispositivos com o material híbrido e serem comparados com os dispositivos do polímero P3.3, foram preparadas 3 réplicas do material híbrido H3.4 em vidro-FTO e o ensaio aplicado foi feito de igual modo às 3 réplicas do polímero P3.3. Os resultados deste estudo estão representados na tabela 9.

**Tabela 9** – Tabela com os resultados do cálculo da velocidade de transição para as réplicas do material H3.4

	Tempo para atingir 90% da Abs max. (s)	Tempo para atingir 70% da Abs max. (s)	$\Delta A$
<b>Médias</b>	12,76	6,97	0,19

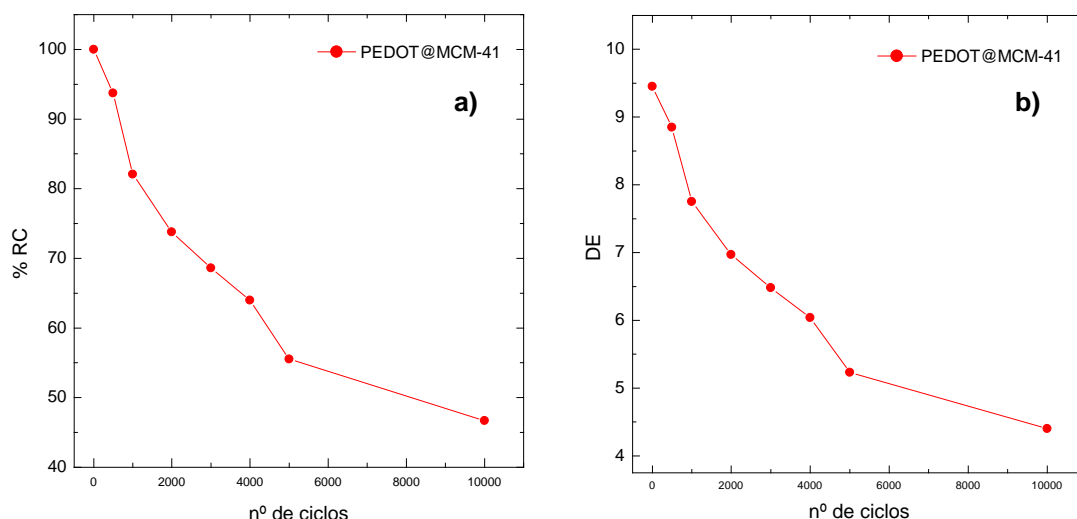
Foi calculada a eficiência de coloração para as mesmas 3 réplicas que foram utilizadas no cálculo da velocidade de transição. O tempo utilizado para o cálculo da eficiência de coloração foi o tempo que o dispositivo demora a atingir 90% da sua absorvância máxima e a área do electrocrômico  $1\text{cm}^2$  (tabela 10).

**Tabela 10** – Resultados da eficiência de coloração das réplicas com o material H3.4,  $Q_c$  é a carga consumida na coloração do dispositivo (-2V) e  $Q_b$  é a carga consumida na descoloração do dispositivo (2V)

	Voltagem (V)	Tempo (s)	$\lambda$ (nm)	$Q_c$ (C.cm <sup>-2</sup> )	$Q_b$ (C.cm <sup>-2</sup> )	$\Delta A$	CE (C <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )
<b>Média</b>	-2/2	12,76	610	-0,0045	0,0044	0,19	37,63

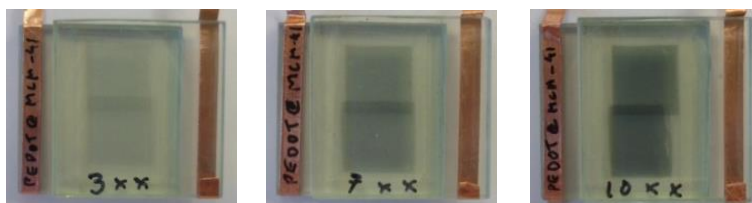
Os testes de durabilidade das 3 réplicas do material híbrido foram feitos de acordo com o procedimento descrito na parte experimental. As 3 réplicas do material híbrido H3.4 foram sujeitas a 30000 ciclos, a partir dos 20000 ciclos ocorre uma degradação do material. Na figura 47 estão representados os resultados obtidos, através das funções aplicadas pelo programa MatLab, sob a forma de um gráfico de %RC e do  $\Delta E$  em função do número de ciclos. Os valores de %RC e d  $\Delta E$  foram calculados a partir das coordenadas  $L^*a^*b^*$ .





**Figura 47** – Representação gráfica da retenção de cor (a) e do  $\Delta E$  (b), em função do nº de ciclos das 3 réplicas em vidro-FTO do material H3.4

Ainda acerca do material híbrido H3.4 e com o objectivo de melhorar o  $\Delta E$  inicial dos dispositivos electrocrómicos do material híbrido foram construídos 3 novos dispositivos onde foram impressas diferentes camadas por *spray*, mais concretamente, 3, 7 e 10 camadas (figura 48).

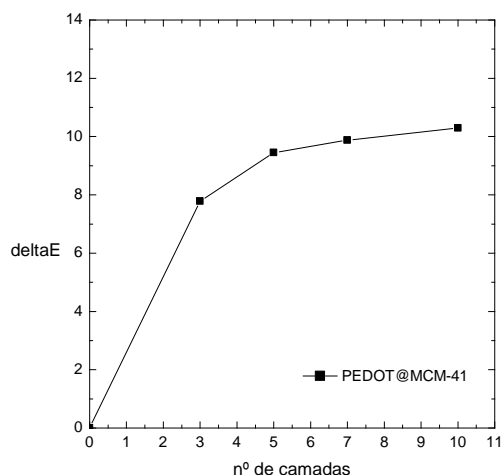


**Figura 48** – Dispositivos electrocrómicos com o material H3.4 com 3, 7 e 10 camadas respectivamente

Estes dispositivos foram sujeitos aos testes de durabilidade aplicando o mesmo procedimento que foi aplicado aos dispositivos com 5 camadas. Dos primeiros ciclos aplicados aos dispositivos foi calculado o  $\Delta E$  inicial, através das coordenadas  $L^*a^*b$ , de modo a comparar com os dispositivos com 5 camadas.

Representando graficamente o  $\Delta E$  inicial dos dispositivos com diferentes camadas (3, 5, 7 e 10) é possível observar que o aumento do  $\Delta E$  não é significativo ao comparar os dispositivos com 5 camadas ( $\Delta E=9,45$ ) e o dispositivo com 10 camadas ( $\Delta E=10,29$ ), tendo em conta que o número de camadas impressas pela técnica de *spray* é o dobro (figura 49).

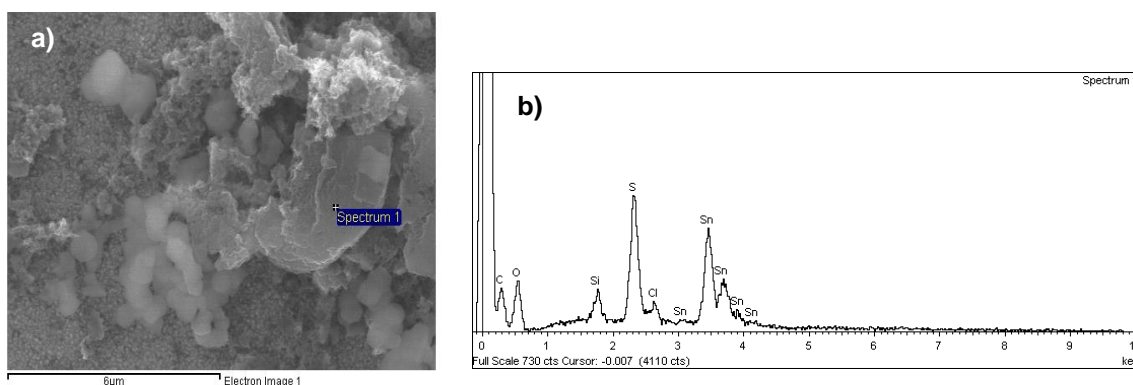
Para além disso é necessário fazer um compromisso entre o número de camadas, e a transição de cor observada, ou seja, quanto maior o número de camadas menos perceptível se torna a transição do estado corado para o estado descorado.



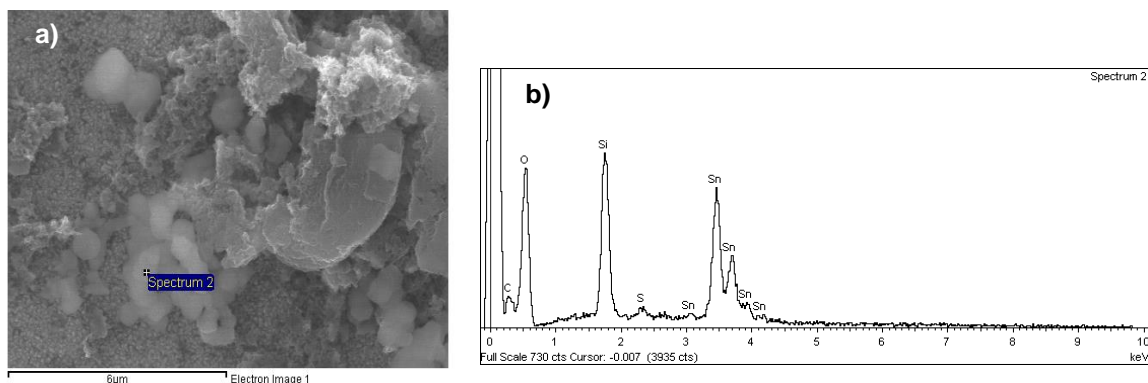
**Figura 49** – Gráfico representativo do  $\Delta E$  em função do número de camadas utilizadas nos dispositivos do material híbrido H3.4

### SEM (Scanning electron microscopy)

Foi feita uma análise de SEM deste material híbrido H3.4. Esta análise revela que a maior percentagem de polímero sintetizado se situa exterior ao material mesoporoso. É possível verificar nas imagens obtidas na experiência de SEM que existem duas populações diferentes de partículas. Na primeira zona analisada (figura 50 (a)) foi efectuado o EDS (figura 50 (b)) e observa-se uma grande intensidade no que diz respeito ao enxofre, ou seja é uma zona essencialmente constituída por partículas de polímero. Na segunda zona analisada (figura 51 (a)) é possível observar pelo seu respectivo EDS (figura 51 (b)) que é uma zona composta maioritariamente por partículas de sílica com uma pequena percentagem de enxofre, que indica a fraca presença do polímero inserida nas partículas do material mesoporoso.

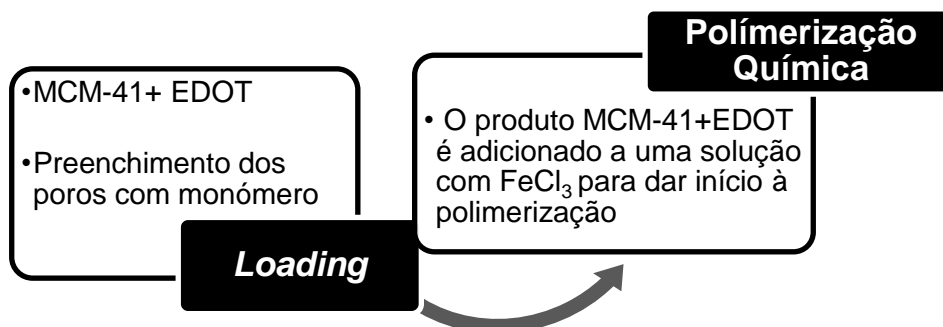


**Figura 50** - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na zona1 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.4



**Figura 51** - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona2 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.4

Tendo em conta este resultado de SEM e para atingir o objectivo de obter um material híbrido puro, foram feitas algumas alterações à síntese *ship-in-a-bottle* convencional utilizada até este ponto. Como já foi referido o método *ship-in-a-bottle* convencional utilizado nesta dissertação para produzir os materiais híbridos consiste no *loading* do material mesoporoso com o monómero, e de seguida dá-se início à polimerização (esquema 13).



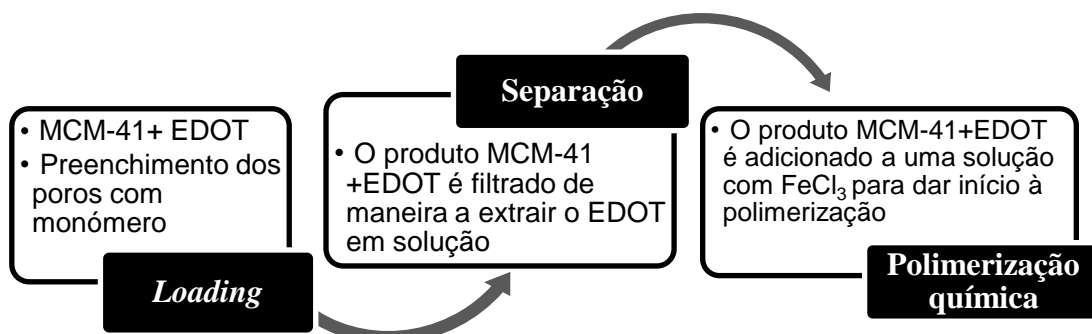
**Esquema 13** – Método utilizado para a síntese dos materiais híbridos anteriormente reportados

### 2.1.2.3 – Estratégias para diminuir excesso de PEDOT no exterior da sílica

Para tentar reduzir a quantidade de polímero exterior à sílica mesoporosa foram planeadas algumas estratégias de síntese.

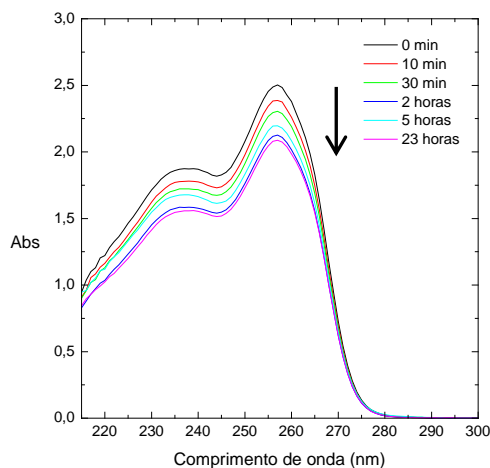
#### Estratégia 1 (H3.4.1)

A primeira estratégia passa pela adição de um passo de separação após a incorporação no material mesoporoso, diminuindo assim a quantidade de monómero em solução ou adsorvido à superfície do material mesoporoso (esquema 14).



**Esquema 14** – Primeiro método utilizado para diminuir o excesso de EDOT em solução com polimerização química originando o material H3.4.1

Foi então realizada a síntese do material H3.4.1. A síntese deste material foi feita de maneira semelhante ao material híbrido H3.4 com a adição do passo de separação. Durante o passo de incorporação a quantidade de EDOT em solução foi monitorizada por espectroscopia de UV-Vis representado na figura 52.

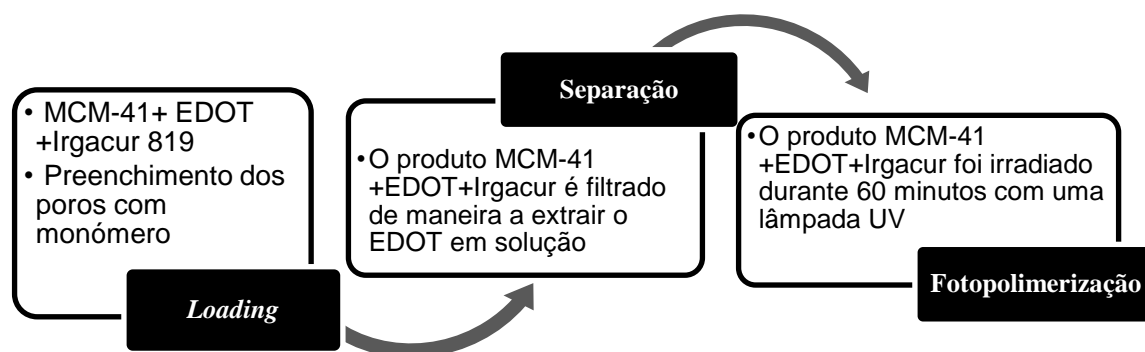


**Figura 52** – Espectros de UV-Vis do sobrenadante durante o *loading* do material mesoporoso

A partir deste gráfico é possível calcular a taxa de incorporação do monômero no material mesoporoso e foi obtida uma taxa de *loading* de EDOT na sílica MCM-41 de 16,8%. A síntese foi feita utilizando uma quantidade inicial de EDOT de 300mg o que indica que existem cerca de 50mg de monômero nos poros da sílica ou adsorvido à superfície da sílica. O produto da síntese não possui a cor azul, mas sim uma cor cinzenta, a análise elementar revela 0% de enxofre e o material não apresenta qualquer actividade electrocrômica após testes de funcionalidade.

### Estratégia 2 (H3.5)

A segunda estratégia para tentar minimizar a quantidade de EDOT formada no exterior do material mesoporoso, envolve também a adição de um passo de separação após o *loading*. Neste caso o *loading* foi feito não só com o monômero mas também com um fotoiniciador denominado *Irgacur 819* (esquema 15)



**Esquema 15** – Método utilizado para diminuir o excesso de EDOT em solução através de fotopolimerização originando o material H3.5

Nas fotografias representadas na figura 53, é possível acompanhar o aparecimento de cor azul na amostra.

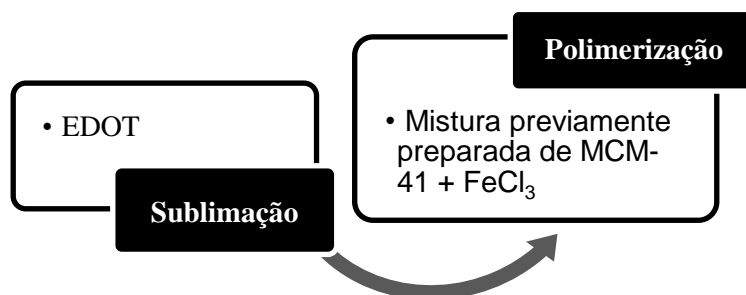


**Figura 53** – Evolução da cor do material H3.5 ao longo da irradiação sob a lâmpada UV

Contudo, este aparecimento de cor é reversível, após algumas horas o tom azul desaparece permanecendo um tom amarelado. A quando a colocação deste material em solução, a solução torna-se acastanhada e não electrocrômica após os testes de funcionalidade.

### Estratégia 3 (H3.6)

A terceira e última estratégia para a diminuição de PEDOT formado no exterior da sílica foi uma estratégia de polimerização após sublimação. Este tipo de síntese já foi reportado por *De Cola et al* <sup>[38]</sup> onde monómeros de indol foram inseridos em sílicas mesoporosas e zeólitos utilizando este método de sublimação. Nesta síntese o monómero EDOT é sublimado directamente para um balão contendo o material mesoporoso previamente preparado com  $\text{FeCl}_3$  (esquema 16).



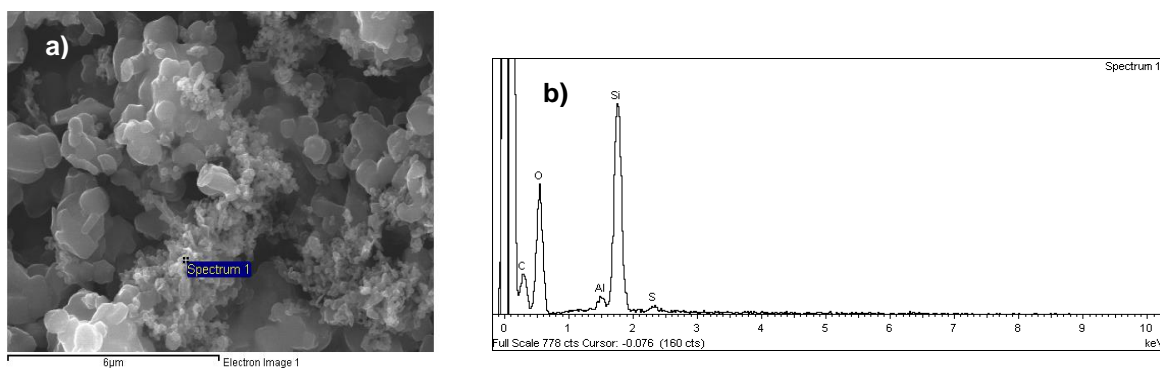
**Esquema 16** – Esquema de síntese de PEDOT@MCM-41 por sublimação que deu origem ao material

H3.6

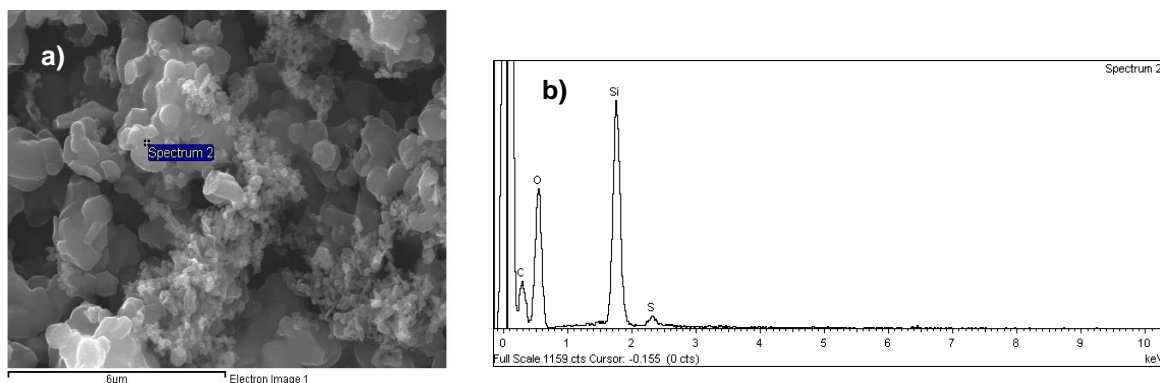
Esta síntese tem como objectivo a polimerização do monómero EDOT quando ocorre a sua incorporação nos poros da sílica, sem qualquer presença de solvente, diminuindo assim a quantidade de PEDOT formado no exterior da sílica.

O produto desta síntese é um pó verde-escuro que, apesar de não ser semelhante à cor original do PEDOT, é um forte indicador de que a polimerização possa apenas ter ocorrido nos poros do material mesoporoso e, conseqüentemente, uma menor extensão das cadeias do polímero que se formam dentro do poro da sílica MCM-41.

Foi feita uma análise de SEM a este material, e o resultado revela, ao contrário do material híbrido H3.4, uma homogeneidade de partículas. Na figura 54(a) e 55(a) estão representadas as imagens obtidas na experiência de SEM em duas zonas distintas com o respectivo EDS (figura 54 (b) e figura 55 (b)) deste material híbrido H3.6 obtido pelo método de sublimação.



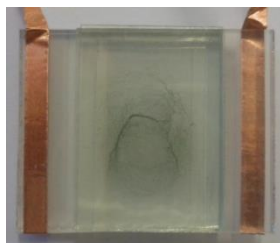
**Figura 54** - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona1 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.6



**Figura 55** - Imagem representativa da experiência de SEM com EDS feito na Zona2 (a) e o respectivo EDS (b) da amostra com o material híbrido H3.6

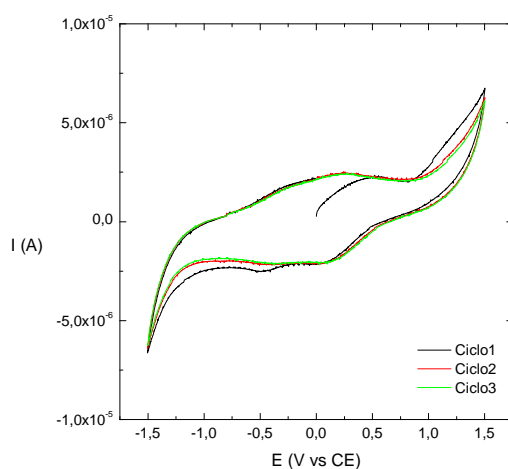
No resultado de EDS observa-se uma pequena percentagem de enxofre nas partículas analisadas. Estes resultados são um bom indicador de que o polímero foi formado apenas nos poros do material mesoporoso, mesmo que em pequena quantidade. Contudo, este material não apresenta electrocromismo após os testes de funcionalidade.

Foram feitas impressões deste material por *spray* em eléctrodos de vidro-FTO, mas a fraca cor do material impede a observação de qualquer alteração de cor entre o estado oxidado e o estado reduzido. Na tentativa de criar um filme com maior concentração deste material e tentar verificar alguma alteração de cor entre o estado oxidado e o estado reduzido foi feito um teste por *dropcasting* deste material híbrido, em vidro-FTO, e construído um dispositivo electrocrômico (figura 56).



**Figura 56** – Dispositivo electrocrômico com o material híbrido H3.6

Durante a voltametria cíclica realizada a este dispositivo não houve qualquer alteração de cor em nenhum dos eléctrodos do dispositivo. O voltamograma obtido está representado na figura 57, e apesar da ausência de funcionalidade electrocrômica, possui sinal electroquímico. O voltamograma cíclico deste dispositivo assemelha-se ao voltamograma cíclico do material P3.3, sendo assim um bom indicador para a presença de polímero no material analisado.



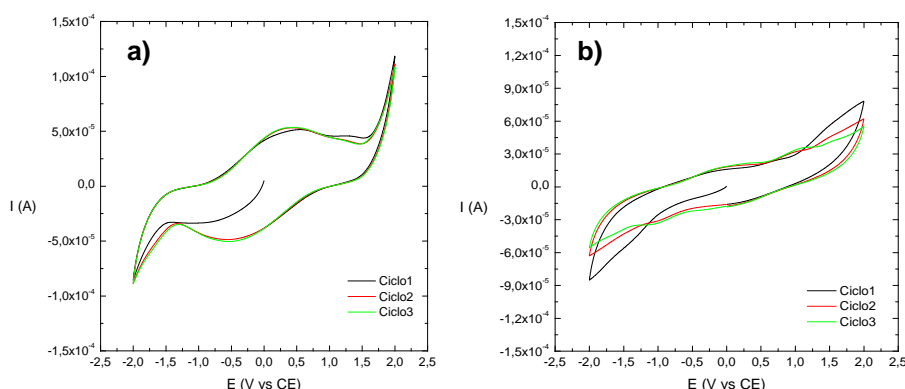
**Figura 57** – Voltamograma cíclico do dispositivo com o material H3.6 entre -1,5V e 1,5V

### 2.1.3 - Discussão de Resultados

Neste capítulo irão ser comparados os resultados experimentais de maneira a poder obter alguma conclusão acerca da performance dos dispositivos com polímeros e materiais híbridos. Para a impressão deste tipo de materiais a técnica de *spray* foi a mais utilizada, pois é uma técnica simples e em que a sua formulação não requer a adição de aditivos que possam remover a funcionalidade electrocrômica dos materiais.

O polímero P3.3 (PEDOT sintetizado com 10 equivalentes de  $\text{FeCl}_3$ ) e o material híbrido H3.4 (PEDOT@MCM-41 sintetizado com 10 equivalentes de  $\text{FeCl}_3$ ) são dois materiais análogos, já que foram utilizados os mesmos equivalentes de catalisador. Com toda a caracterização realizada nestes dispositivos é possível fazer uma comparação de maneira a avaliar o nível de desempenho dos dois materiais.

Começamos por comparar as voltametrias cíclicas que foram feitas aos dispositivos com o material P3.3 (figura 58 (a)) e H3.4 (figura 58 (b)).

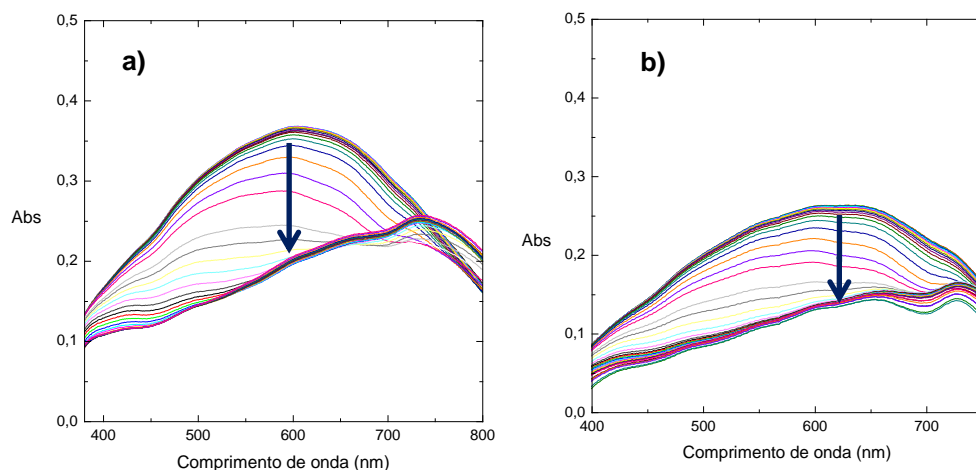


**Figura 58** – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrômico com o material P3.3 (a) e voltamograma cíclico do dispositivo electrocrômico com o material H3.4 (b) ambos com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de -2V a 2V

É possível verificar que o voltamograma cíclico dos dois materiais possui um perfil distinto apesar da alteração de cor ao longo da voltametria. A diferença de perfil deve-se a uma menor definição dos picos de oxidação e redução no caso do material híbrido na figura 58 (b), esta menor definição pode ser explicada pelos processos de difusão dos iões  $\text{Li}^+$  que no material híbrido ser um processo mais lento.



No que diz respeito à cor, o dispositivo com o material híbrido H3.4 apresenta uma menor absorvância máxima em relação ao dispositivo com o polímero P3.3. A banda de absorção correspondente ao estado reduzido do polímero P3.3 está centrada ao comprimento de onda 600nm, enquanto que a banda de absorção correspondente ao estado reduzido do material híbrido sofre um deslocamento de 10nm para o vermelho (610nm) (figura 59 (a) e (b)).



**Figura 59** – Espectros de absorção ao longo da titulação espectroelectroquímica do dispositivo com o material P3.3 (a) e do dispositivo com o material H3.4 (b)

Na velocidade de transição calculada nos dispositivos, em média, não existem diferenças significativas para atingir os 90% e os 70% da sua absorvância máxima. A tabela 11 representa os resultados obtidos no cálculo da velocidade de transição dos dispositivos com o polímero P3.3 e o seu respectivo híbrido, o material H3.4.

**Tabela 11** - Tabela comparativa entre os tempos de transição dos dispositivos de PEDOT e de PEDOT@MCM-41 com o respectivo  $\Delta A$

Material	Tempo para atingir 90% da Abs max. (s)	Tempo para atingir 70% da Abs max. (s)	$\Delta A$
PEDOT	12,3	7,5	0,16
PEDOT @ MCM-41	12,8	7	0,19

Relativamente às eficiências de coloração das 3 réplicas de PEDOT e das 3 réplicas do seu respectivo material híbrido é possível observar uma diminuição da carga consumida pelos dispositivos do material híbrido, ou seja, os dispositivos com o material híbrido consomem uma menor quantidade de carga para atingir 90% da sua absorvância máxima em relação aos dispositivos com o polímero.

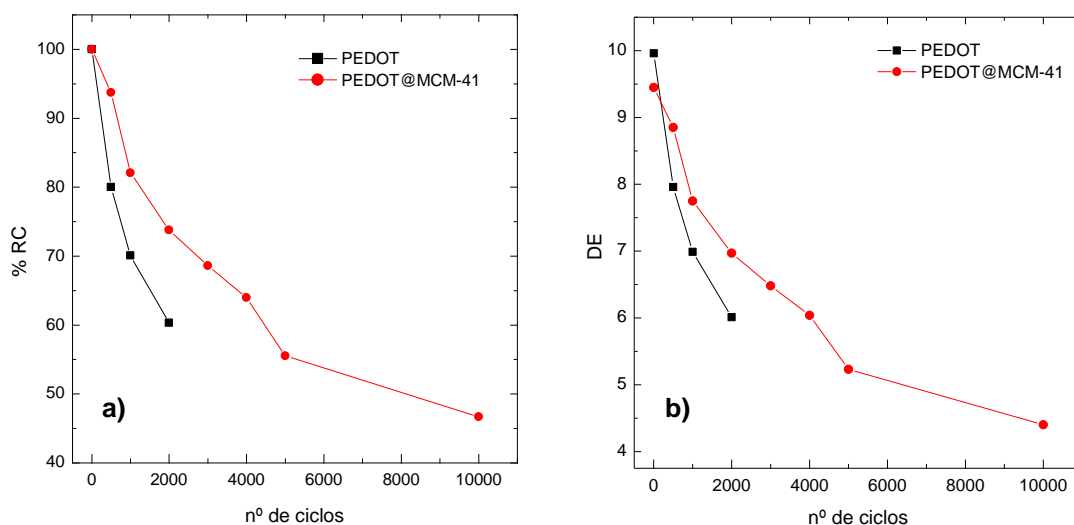
Como consequência e tendo em conta que a eficiência de coloração é calculada a partir do consumo de carga por área de electrocrômico, os dispositivos com o material híbrido, em média, possuem uma maior eficiência de coloração em cerca de  $10 \text{ C}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  (tabela 12).

**Tabela 12** – Tabela comparativa entre as eficiências de coloração dos dispositivos de PEDOT e de PEDOT@MCM-41

Material	Voltagem (V)	Tempo (s)	$\lambda$ (nm)	$Q_c$ ( $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$Q_b$ ( $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\Delta A$	CE ( $\text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )
PEDOT	-2/2	12,3	600	-0,0052	0,0054	0,16	28,04
PEDOT@MCM-41	-2/2	12,76	610	-0,0045	0,0044	0,19	37,63

Ainda comparando a performance entre os dispositivos com PEDOT (P3.3) e com o seu respectivo material híbrido PEDOT@MCM-41 (H3.4) podemos recorrer aos resultados obtidos nos testes de durabilidade. Os resultados de durabilidade podem ser resumidos analisando o gráfico das percentagens de retenção de cor (figura 60 (a)) e do  $\Delta E$  (Figura 60 (b)) em função do número de ciclos.

Observa-se um maior decaimento da percentagem de retenção de cor e do  $\Delta E$  nos dispositivos de PEDOT (a preto) em relação aos dispositivos de PEDOT@MCM-41 (a vermelho) nos primeiros 1000 ciclos. Para além deste resultado os dispositivos com o material híbrido apenas degradaram após 10000 ciclos, enquanto que os dispositivos do polímero começaram a degradar-se ao fim de 2000. Comprova-se assim a maior durabilidade destes dispositivos com o material híbrido.

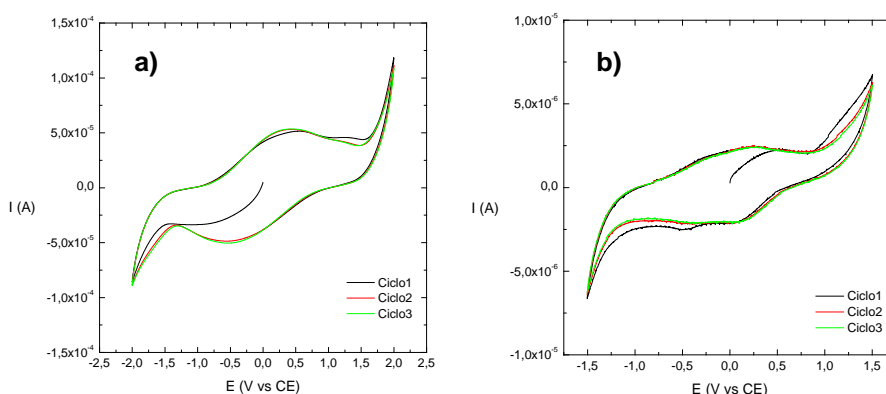


**Figura 60** - Comparação da percentagem de retenção de cor (a) e do  $\Delta E$  (b) entre os dispositivos de PEDOT (P3.3) e PEDOT@MCM-41 (H3.4) em função do número de ciclos

Apesar deste aumento de performance do material híbrido em relação ao polímero, a experiência de SEM revelou que grande parte do polímero sintetizado se situa no exterior do material mesoporoso. Foram planeadas algumas estratégias de maneira a maximizar o polímero sintetizado nas cavidades do material mesoporoso. A síntese do material híbrido H3.6 pelo método de sublimação foi a estratégia com resultados mais promissores.

No que diz respeito à experiência de SEM realizada a este material híbrido sintetizado pelo método de sublimação é fácil perceber que apresenta uma homogeneidade de partículas na sua composição em relação ao contrário do material híbrido H3.4. Ao analisar as imagens e o respectivo EDS observa-se que o que aparenta serem duas populações distintas de partículas, são de facto 2 populações de partículas de sílica mesoporosa com diferentes tamanhos, ambas com uma pequena percentagem de enxofre que indicam a presença de polímero. A análise elementar feita a este material obtido pelo método de sublimação também revela a presença de polímero, numa percentagem de 0,7%.

Como foi referido no final do capítulo anterior o voltamograma cíclico feito a um dispositivo com o polímero P3.3 (figura 61 (a)) é muito semelhante ao voltamograma obtido na voltametria cíclica do dispositivo com o material híbrido H3.6 obtido pelo método de sublimação (figura 61 (b)). É um resultado que se revela promissor devido ao sinal electroquímico observado na voltametria cíclica do dispositivo com o material H3.6 apesar de não ser um material electrocrómico.



**Figura 61** – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material P3.3 (a) e voltamograma cíclico do dispositivo electrocrómico com o material H3.6 (b) ambos com uma velocidade de varrimento de 20mV/s

Ao analisar a cor do produto obtido por sublimação (verde), e comparando com a cor conhecida do polímero original (azul), esta diferença de cor permite afirmar que o facto do polímero se encontrar nas cavidades do material mesoporoso faz com que o material híbrido absorva a um menor comprimento de onda, observando-se assim a cor verde em vez da cor azul do produto.

#### 2.1.4 - Conclusões

A primeira abordagem para a produção destes materiais híbridos, como já foi referido, passava por sintetizar materiais híbridos onde a parte polimérica era constituída por polímeros solúveis. No entanto ao criar uma formulação com esse tipo de materiais híbridos a agregação de partículas ocorre e torna-se impossível criar uma boa dispersão e, consequentemente a sua impressão. Para contornar o problema da agregação de partículas, sintetizaram-se materiais híbridos onde a parte polimérica é constituída por polímeros insolúveis, como o PEDOT. Foram feitas várias sínteses e caracterização dos materiais até chegar a um polímero com uma cor significativa, a impressão e caracterização dos dispositivos com este polímero foi feita em vidro-FTO devido à ausência de electrocromismo quando depositado em PET-ITO. No caso dos materiais híbridos com PEDOT, foram feitas várias sínteses até chegar ao material híbrido análogo ao polímero sintetizado, devido ao mesmo número de equivalentes de catalisador. A sua impressão e caracterização foi também efectuada, em vidro-FTO.

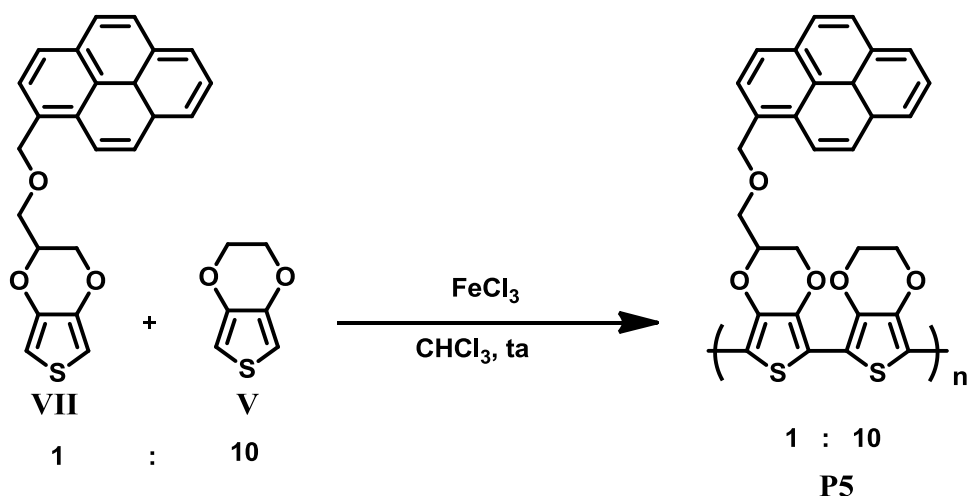
Como conclusão acerca da comparação do desempenho dos dispositivos electrocrómicos com PEDOT e com o material híbrido PEDOT em sílica mesoporosa MCM-41, é possível observar um aumento da performance dos dispositivos com o material híbrido. Apesar da experiência de SEM revelar que, no material híbrido, grande parte do polímero se encontrar adsorvido à superfície da sílica, os resultados de eficiência de coloração revelam um menor consumo de carga por área por parte dos dispositivos com o material híbrido e os testes de durabilidade revelaram uma maior durabilidade dos dispositivos electrocrómicos com o material híbrido em relação ao polímero.

Na tentativa de reduzir o material polimérico produzido no exterior da sílica foi realizada a síntese do material híbrido por sublimação e foram obtidos resultados promissores. Apesar de o material não ser electrocrómico, podemos afirmar que a quantidade de polímero sintetizado está situada quase ou na sua totalidade no interior dos poros do material mesoporoso através da técnica de SEM. O voltamograma cíclico feito ao dispositivo com este material confirmou a ausência de funcionalidade electrocrómica, mas o sinal electroquímico existe, e apresenta semelhanças com o voltamograma cíclico feito ao dispositivo com PEDOT. Este resultado indica que a quantidade de PEDOT inserida nas cavidades do material mesoporoso, por sublimação, pode não ser suficiente para originar actividade electrocrómica, ou então, devido ao facto do material se encontrar inserido numa matriz mesoporosa inerte. Como trabalho futuro acerca de materiais híbridos com sílicas mesoporosas podem ser planeadas novas sínteses em que o material mesoporoso tenha um maior tamanho de poro de maneira a aumentar a quantidade de polímero inserido nessas mesmas cavidades; testar outro tipo de materiais mesoporosos como por exemplo: a sílica mesoporosa SBA-15, ou dióxido de titânio mesoporoso. Este último é um material interessante devido ao seu baixo custo, estabilidade térmica, química e excelentes propriedades electrónicas<sup>[39]</sup> que poderiam ser úteis no que diz respeito à condutividade do material híbrido e possível consequente aumento de performance electrocrómica.

## 2.2. - Produção de polímeros funcionalizados com pireno

Neste capítulo é reportado o trabalho realizado no que diz respeito aos polímeros funcionalizados com pireno. Foi reportado por *Bahun et al* <sup>[40]</sup> em 2006 que polímeros funcionalizados com pireno ajudam na solubilização de nanotubos de carbono. Sendo assim foram sintetizados polímeros que para além de possuírem uma unidade de pireno na sua estrutura são, *per si*, electrocrômicos, permitindo assim criar não só uma nova gama de polímeros electrocrômicos funcionalizados com pireno, mas também um possível aumento da condutividade do filme electrocrômico após a mistura com os nanotubos de carbono originando filmes mais condutores e, consequentemente, dispositivos mais eficientes. Para a concretização da síntese destes polímeros, foi fornecido por Davide Bonifazi da Faculdade de Namur, na Bélgica, o monómero EDOT-Pireno (VII) e de seguida foi planeada uma estratégia de maneira a obter um polímero funcionalizado com o pireno. Este mesmo grupo irá posteriormente realizar as misturas entre o polímero e os nanotubos de carbono.

A estratégia de síntese passou por utilizar o monómero EDOT-Pireno (VII) juntamente com o monómero de EDOT (V), numa proporção de 1:10. O polímero foi sintetizado utilizando o  $\text{FeCl}_3$  como catalisador originando o polímero P5 (esquema 17).



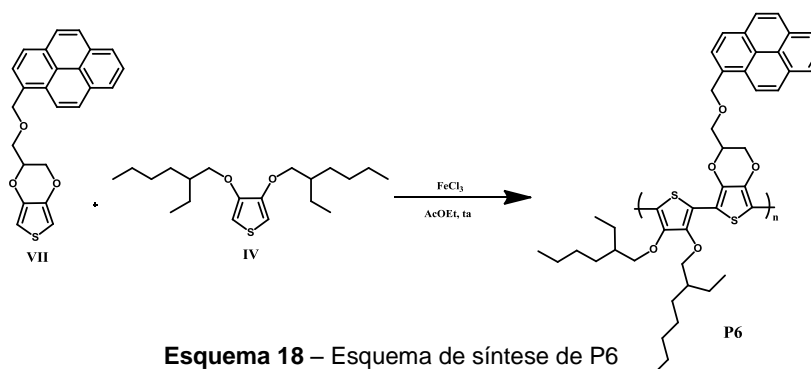
Esquema 17 – Esquema sintético para a obtenção de P5

O produto desta síntese é um pó preto, insolúvel em todos os solventes testados, sendo assim impossível a sua caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN de maneira comprovar a presença da unidade de pireno. Tendo em conta esta adversidade foi necessário alterar a estratégia de síntese do polímero funcionalizado com pireno.

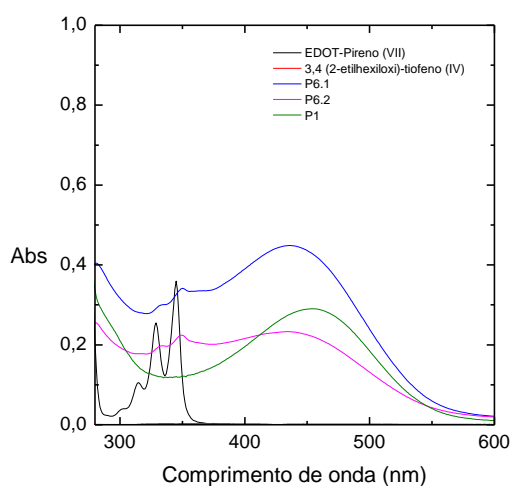
A estratégia redefinida passa agora por sintetizar um polímero com uma unidade que torne o polímero mais solúvel. Como foi reportado nesta dissertação, o monómero 3,4-(3-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) e sua polimerização originou um polímero bastante solúvel em clorofórmio, o P1. Tirando partido da solubilidade deste polímero foi planeada uma nova

estratégia onde é utilizado o monómero EDOT-Pireno (VII) juntamente com o monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) dando origem ao polímero PEDOT-Pireno-co-Poli(3,4(2-etilhexiloxi)-tiofeno), denominado P6 (esquema 18).

Foram então sintetizados os polímeros P6.1 e P6.2 representados no esquema 18 utilizando o  $\text{FeCl}_3$  como catalisador da reacção. Estes dois polímeros foram sintetizados numa proporção de 1:10 (P6.1) e, posteriormente, numa proporção de 1:6 (P6.2) do monómero EDOT-Pireno em relação ao monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno.



Estes dois polímeros são ambos sólidos castanhos, solúveis em clorofórmio e foi possível fazer a sua caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN. Foram ainda realizados espectros de absorção em solução dos monómeros e dos polímeros sintetizados comprovando também a presença do pireno na estrutura polimérica (figura 62).

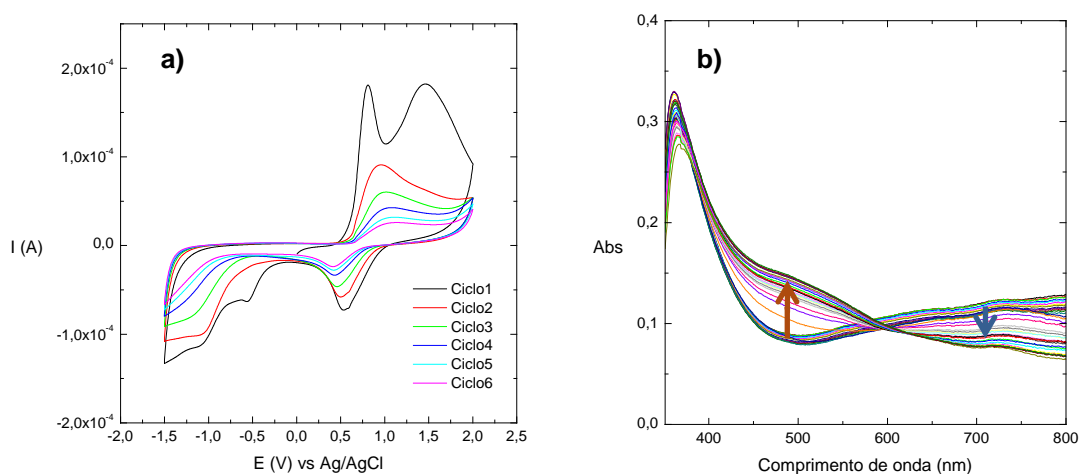


**Figura 62** – Espectros de absorvância em solução dos monómeros: EDOT-Pireno (VII), 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV), e dos polímeros P1, P6.1 e P6.2. O solvente utilizado foi o clorofórmio.

Como estes polímeros obtidos são electrocrômicos, foi aplicado o mesmo procedimento aplicado nos polímeros anteriores. Tanto o polímero P6.1 como o polímero P6.2 são solúveis em clorofórmio, pelo que foi formulada uma tinta neste solvente para a impressão pela técnica de *spray* em eléctrodos de PET-ITO.

Relativamente ao polímero P6.1 foi efectuada voltametria cíclica em solução de maneira a determinar o potencial de oxidação e redução do polímero. Observam-se não só os picos de oxidação e redução do polímero a 0,8V e a 0,5V respectivamente mas também o pico de oxidação do pireno a 1,4V que está de acordo com a literatura<sup>[41]</sup>. O pico de oxidação do pireno após o primeiro ciclo desaparece quase na sua totalidade devido à proporção que se encontra em relação ao polímero. A voltametria cíclica foi feita com uma velocidade de varrimento de 20mV/s durante 6 ciclos entre -1,5V e 2V (figura 63 (a)).

A espectroelectroquímica foi realizada de maneira a compreender a relação entre os estados redox observados na voltametria cíclica com os estados de cor do polímero. Para cada potencial foi adquirido um espectro de absorção na região visível entre 2V e -1,5V (figura 63 (b)). O polímero apresenta uma pequena banda de absorção centrada nos 493nm que corresponde à cor laranja verificada no estado reduzido do polímero, no estado oxidado, e de maneira semelhante ao que ocorreu no polímero P1, não se observa uma banda de absorção bem definida devido ao deslocamento da mesma para a região do infravermelho próximo. Este comportamento é verificado através de uma transição da cor laranja no estado reduzido para a cor azul do estado oxidado do polímero P6.1. Como seria de esperar a cor observada neste polímero é idêntica à cor do polímero P1 devido à contribuição do monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno utilizado na síntese deste polímero.

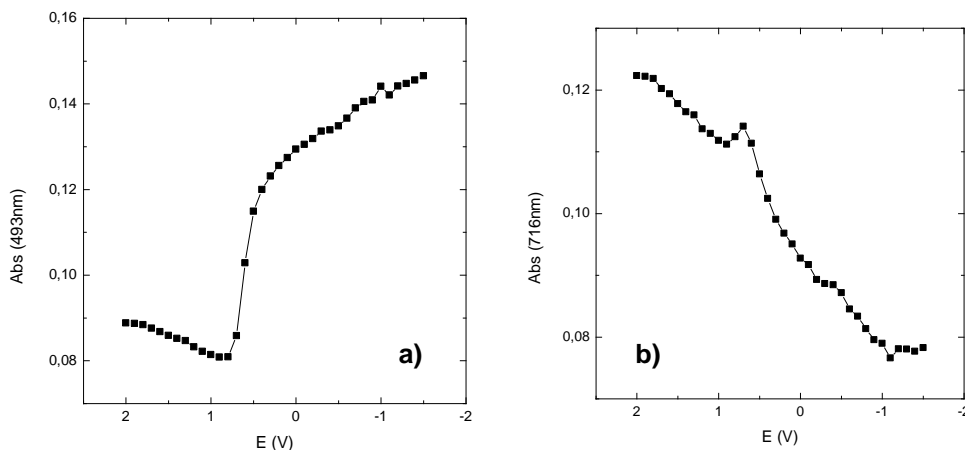


**Figura 63** – Voltamograma cíclico do filme com o polímero P6.1 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e espectros de absorção ao longo da titulação espectroelectroquímica do polímero P6.1 feita entre 2V e -1,5V (b)



**Figura 64** - Cor do polímero P6.1 no seu estado oxidado (esquerda) e reduzido (direita) ao longo da voltametria cíclica em solução

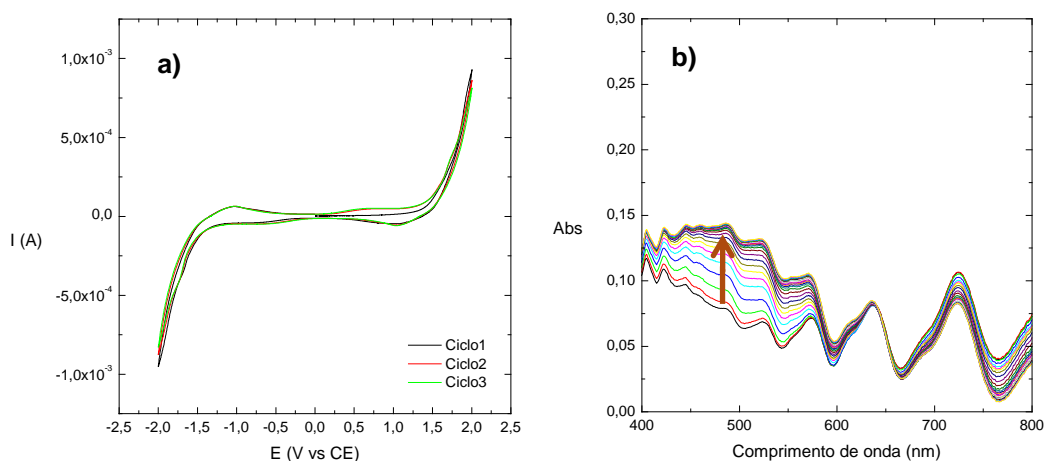
No gráfico da absorvância em função do potencial ao comprimento de onda 493nm observa-se um aumento repentino da absorvância a partir de 1,2V ocorrendo uma pequena estabilização a partir dos 0V. Esta variação deve-se à redução do polímero P6.1 (figura 65 (a)). Ao mesmo tempo ao comprimento de onda 716nm ocorre uma diminuição, mais gradual, da absorvância desde o potencial 2V até ao potencial de -1V (figura 65 (b)).



**Figura 65** – Absorvância em função do potencial do filme de P6.1 a 493nm (a) e a 716nm (b)

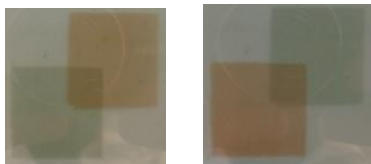
Foi construído um dispositivo electrocrômico com o material P6.1 impresso pela técnica de *spray* em eléctrodos de PET-ITO, a voltametria cíclica efectuada no dispositivo demonstra a ausência de picos de oxidação e redução bem definidos apesar de se observar uma clara transição de cor no dispositivo. Este dispositivo como é construído com um electrólito sólido a difusão dos iões de  $\text{Li}^+$  para o filme polimérico é um processo lento e os picos de oxidação e redução não são visíveis à velocidade de varrimento aplicada (20mV/s) entre -2V e 2V (figura 66 (a)).

A espectroelectroquímica realizada ao dispositivo electrocrômico com P6.1 está representada na figura 66 (b) observando-se variação de absorvância significativa ao comprimento de onda 487nm que corresponde à redução do polímero P6.1.



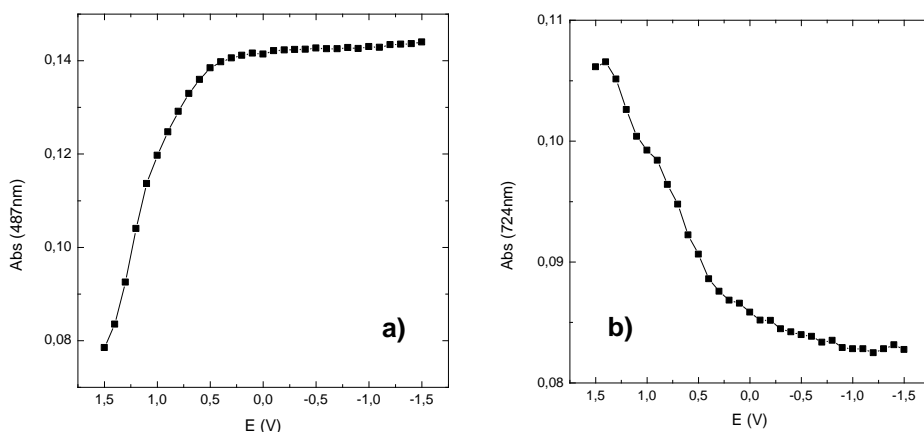
**Figura 66** – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrômico com o material P6.1 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P6.1 ao longo da titulação entre 1,5V e -1,5V (b)





**Figura 67** – Cor do dispositivo com o material P6.1 ao longo da voltametria cíclica

Os gráficos da absorvância em função do potencial aplicado ao longo da espectroelectroquímica foram traçados a dois comprimentos de onda, 487nm (figura 68 (a)) e 724nm (figura 68 (b)). A 487nm observa-se um aumento súbito da absorvância que corresponde à redução do polímero P6.1 a partir do potencial de 1,5V, com uma estabilização da absorvância a partir dos 0V. Simultaneamente a 724nm observa-se uma diminuição gradual da absorvância a partir dos 1,5V.

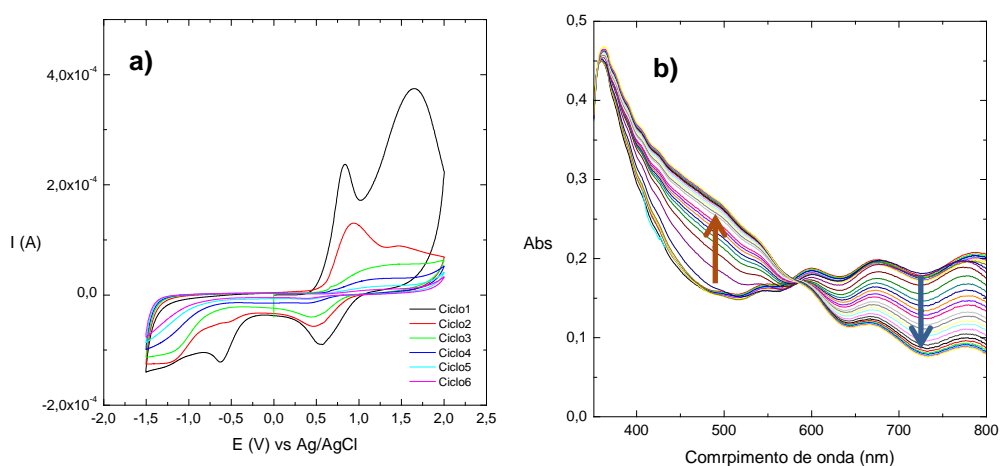


**Figura 68** - Absorvância em função do dispositivo com o polímero P6.1 a 487nm (a) e a 724nm (b)

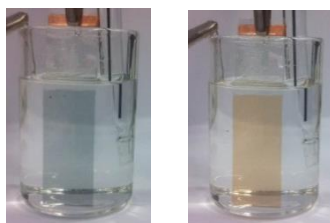
Depois da caracterização do polímero P6.1 foi feito o mesmo estudo para o polímero P6.2 sintetizado com a proporção de 1:6 entre o monómero EDOT-Pireno (VII) e o monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV). A impressão e a construção do dispositivo com este polímero foram também realizadas em eléctrodos de PET-ITO.

A voltametria cíclica em solução realizada permite observar novamente os picos de oxidação e redução do polímero a 0,82V e a 0,54V respectivamente e o pico de oxidação do pireno a 1,5V. Neste polímero o pico de oxidação do pireno apresenta uma intensidade maior do que a intensidade do pico de oxidação do polímero enquanto que no caso do polímero P6.1 as intensidades dos picos de oxidação do pireno e do polímero apresentavam intensidades muito semelhantes. Esta diferença deve-se ao aumento da percentagem de monómero EDOT-Pireno utilizada na síntese na proporção de 1:6 em relação à proporção de 1:10. A voltametria cíclica deste polímero P6.2 foi efectuada entre -1,5V e 2V com uma velocidade de varrimento de 20mV/s vs Ag/AgCl à semelhança do polímero P6.1 (figura 69 (a)).

A espectroelectroquímica realizada ao filme com o polímero P6.2 tem também um comportamento muito semelhante ao P6.1 com uma variação máxima da absorvância centrada a 489nm que corresponde ao aparecimento forma reduzida do polímero. A 680nm, apesar de não existir uma banda de absorção bem definida observa-se uma maior variação da absorvância comparativamente ao polímero P6.1 no seu estado oxidado. Este facto deve-se possivelmente à maior contribuição do monómero de EDOT-Pireno que se traduz numa maior participação da cor azul no polímero P6.2 (figura 69 (b)).

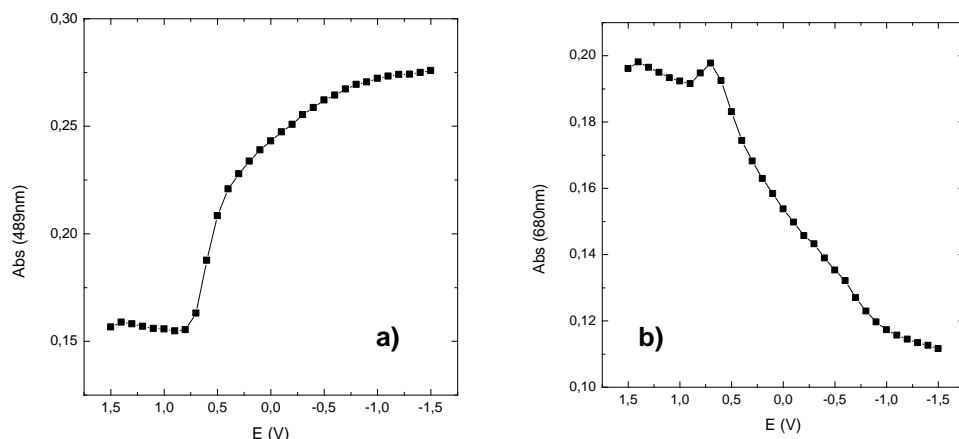


**Figura 69** – Voltamograma cíclico do filme com o polímero P6.2 com uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e espectros de absorção do filme com o polímero P6.2 ao longo da titulação espectroelectroquímica feita entre 1,5V e -1,5V (b)



**Figura 70** – Cor do filme com o polímero P6.2 ao longo da voltametria cíclica no seu estado oxidado (direita) e reduzido (esquerda)

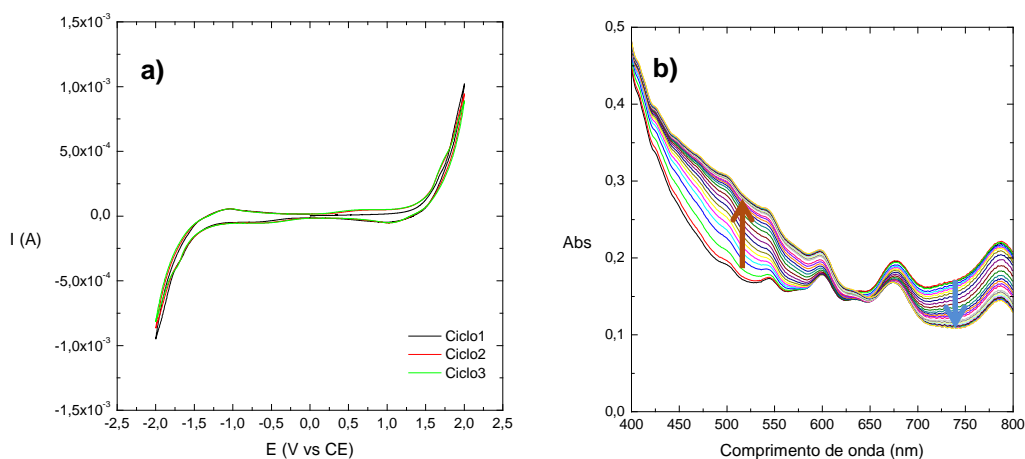
Os gráficos traçados da absorvância em função do potencial aplicado comprovam mais uma vez a semelhança de comportamento do polímero P6.2 relativamente ao polímero P6.1. Ao comprimento de onda 489nm observa-se um aumento da absorvância a partir do potencial de 0,7V correspondente à passagem do estado oxidado para o estado reduzido do polímero P6.2 (figura 71 (a)), em simultâneo ocorre uma diminuição da gradual absorvância ao comprimento de onda 680nm (figura 71 (b)). Este comportamento verifica-se com a passagem da cor laranja para a cor azul no filme com o polímero P6.2.



**Figura 71** - Absorvância em função do filme com o polímero P6.2 a 489nm (a) e a 680nm (b)

Tal como se observa no polímero P6.1 o voltamograma cíclico realizado ao dispositivo com o polímero P6.2 não apresenta picos de oxidação e redução bem definidos apesar da sua funcionalidade electrocrômica ser evidente (figura 72 (a))

A espectroelectroquímica foi realizada ao dispositivo com o material P6.2 nas mesmas condições do dispositivo com o polímero P6.1 adquirindo espectros de absorção ao longo da aplicação de um potencial que varia entre 1,5V e -1,5V. Observa-se a ausência de uma banda de absorção bem definida com uma variação da absorvância ao comprimento de onda 499nm correspondente à redução do polímero P6.2 com uma simultânea diminuição da absorvância a 724nm (figura 72 (b)).

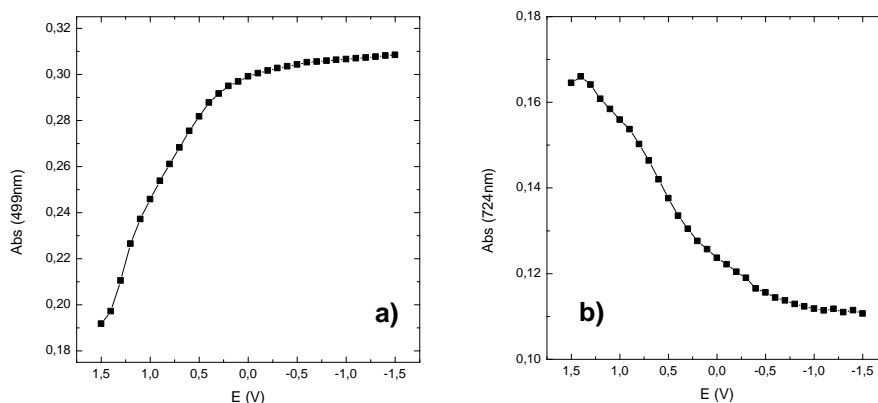


**Figura 72** – Voltamograma cíclico do dispositivo electrocrômico com o polímero P6.2 de 2V a -2V (a) e espectros de absorção do dispositivo com o polímero P6.2 ao longo da titulação de 1,5V a -1,5V (b)



**Figura 73** – Cor do dispositivo electrocrômico com o material P6.2 durante a voltametria cíclica

Os gráficos da absorvância em função do potencial permite verificar o mesmo comportamento observado no dispositivo com o polímero P6.1. Observa-se o aumento da absorvância ao comprimento de onda 499nm no início da experiência com uma estabilização a cerca 0V correspondente à cor laranja do estado reduzido do polímero P6.2 (figura 74 (a)). Ao comprimento de onda 724nm verifica-se uma diminuição gradual da absorvância do dispositivo complementar ao aumento observado a 499nm (figura 74 (b)). Este comportamento, de maneira análoga ao polímero P6.1 traduz-se da transição da cor azul do dispositivo no seu estado oxidado, para o laranja no seu estado reduzido.



**Figura 74** – Absorvância em função do dispositivo com o polímero P6.2 a 499nm (a) e a 724nm (b)

### 2.2.1 – Discussão de resultados

No capítulo anterior foram reportados os resultados de síntese e caracterização dos polímeros funcionalizados com pireno P5, P6.1 e P6.2.

Em relação aos polímeros funcionalizados com pireno P6.1 e P6.2, são solúveis em clorofórmio e foi possível fazer a sua caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN, ao contrário do polímero P5.

Na caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN destes dois polímeros, P6.1 e P6.2, é possível observar os picos característicos da unidade de pireno na zona aromática do espectro. Observa-se ainda o desaparecimento dos picos da unidade de tiofeno presentes no espectro dos monómeros. Foi possível identificar inequivocamente o sinal a 2.4 ppm, que diz respeito aos prótons das posições “c” do monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno, e a 5.4 ppm que corresponde aos dois prótons da posição “k” do monómero EDOT-Pireno (figura 75). Como cada unidade de monómero apresenta a mesma quantidade dos prótons identificados, é possível através destes dois sinais calcular a sua proporção.

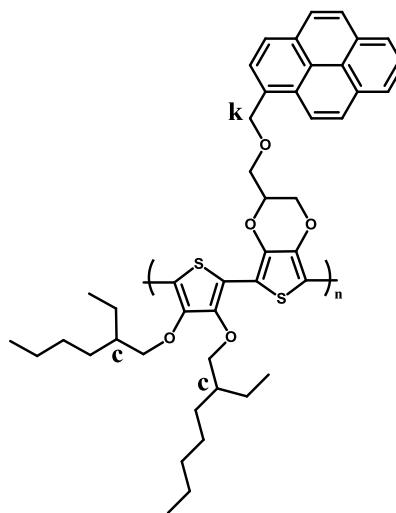


Figura 75 – Estrutura dos polímeros P6.1 e P6.2

No caso do polímero P6.1, este apresenta um rácio destes dois sinais de 1:0.1, ou seja 10 vezes mais da unidade de monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno, tal como tinha sido utilizado na síntese. Relativamente ao polímero P6.2, o rácio destes dois sinais é de 1:0.23, ou seja 4,5 vezes mais da unidade de monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno, sendo que na síntese foram utilizadas 6 vezes mais desta unidade. Devido à complexidade da mistura não foram identificados outros sinais nestes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (Anexo 1 (P6.1) e anexo 2 (P6.2)).

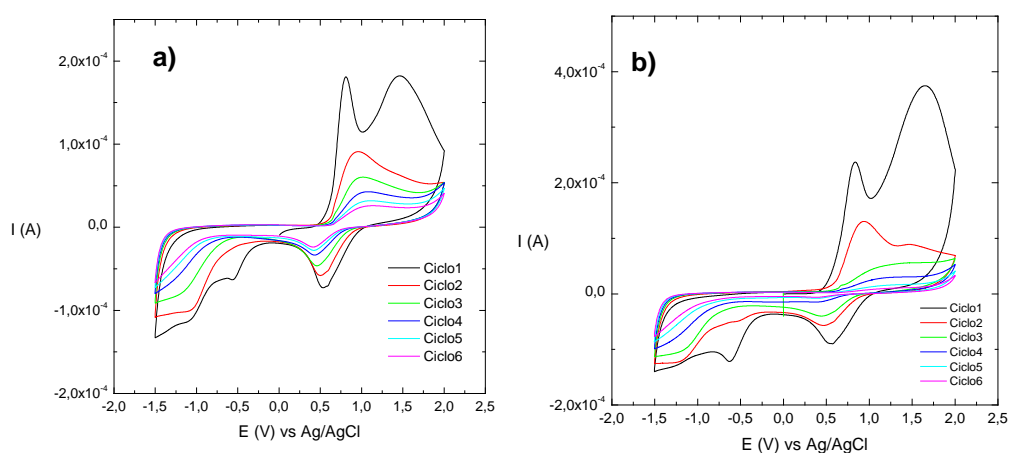
Foi feita a impressão destes polímeros pela técnica de *spray* e a caracterização em filmes e dispositivos onde o substrato foi o PET-ITO.

Para além da síntese de uma nova gama de polímeros electrocrômicos funcionalizados com pireno é interessante analisar os resultados de voltametria cíclica feita em solução dos filmes de P6.1 e P6.2 em PET-ITO.

Na voltametria cíclica em solução destes dois polímeros e analisando o primeiro ciclo, é possível observar o pico de oxidação do pireno a cerca de 1,5V e com diferentes intensidades de corrente;  $1,8 \times 10^{-4}\text{A}$  para o caso do polímero P6.1 e  $3,7 \times 10^{-4}\text{A}$  para o caso do polímero P6.2. Esta diferença de intensidades revela uma maior quantidade de pireno no filme do polímero P6.2.

Analisando o voltamograma do filme com o polímero P6.1 (figura 76 (a)) pode observar-se aproximadamente a mesma intensidade de corrente entre o pico de oxidação do polímero (0,8V) e o pico de oxidação do pireno (1,4V) de  $1,8 \times 10^{-4}$  A. Enquanto que o voltamograma do filme com o polímero P6.2 (figura 76 (b)) apresenta uma diferença entre a intensidade de corrente máxima no pico de oxidação do polímero (0,82V) e do pico de oxidação do pireno (1,6V). Essa diferença de intensidade de corrente comprova mais uma vez, o aumento do rácio de pireno do polímero P6.1 para o polímero P6.2 (1:10 no caso do polímero P6.1 e 1:6 no caso do polímero P6.2).

A comparação destes resultados é feita no primeiro ciclo devido à diferença de reversibilidade da oxidação/redução do pireno em relação ao polímero.



**Figura 76** - Voltametria cíclica do filme com o polímero P6.1 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (a) e voltametria cíclica do filme com o polímero P6.2 durante 6 ciclos a uma velocidade de varrimento de 20mV/s de 2V a -1,5V (b)

### 2.2.2 – Conclusões

A estratégia de obtenção de polímeros funcionalizados com pireno, passou por sintetizar o polímero P5 utilizando os monómeros de EDOT-Pireno (VII) e de EDOT (V) numa proporção de 1:10. No entanto este polímero P5 é insolúvel em todos os solventes testados pelo qual não era possível a sua caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN para a confirmação da presença de unidade de pireno. A estratégia foi alterada e foram sintetizados dois polímeros, P6.1 e P6.2, utilizando uma unidade de 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV), que tinha sido utilizada para obter o polímero P1, para tornar o polímero mais solúvel, nas proporções de 1:10 e de 1:6. Ambos os produtos das sínteses são solúveis em clorofórmio e foi possível, não só a caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN mas também a realização de espectros de absorção em solução que permitem observar a presença da unidade de pireno.

Foi feita a análise electroquímica em solução e em dispositivos no substrato PET-ITO com a deposição a ser feita pela técnica de *spray*. Na voltametria cíclica é possível observar os picos de oxidação/redução do pireno comparando com a literatura. No que diz respeito à cor, estes polímeros alteram a sua cor entre o laranja e o azul, devido à presença em maior quantidade da unidade de 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV).

Posteriormente com estes polímero irá ser feita uma mistura entre os polímeros e nanotubos de carbono em pequena percentagem de maneira a produzir filmes electrocrómicos mais condutores e consequentemente o melhoramento da performance dos dispositivos electrocrómicos com estes materiais.

# Capítulo 3

## Parte Experimental

### 3.1 - Reagentes

Todos os outros reagentes e solventes foram adquiridos às marcas Panreac, Aldrich e Alfaesar, com grau de pureza analítica, e usados sem qualquer purificação. O monómero EDOT-Pireno (VII) foi fornecido por Davide Bonifazi da faculdade de Namur, na Bélgica. O tolueno foi seco deixando-o repousar na presença de peneiros moleculares de 3A.<sup>[42]</sup>

### 3.2 - Equipamento

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram realizados num espectrómetro Brüker, modelo ARX 400 (400 MHz); os espectros de Infravermelho num espectrofotómetro Perkin Elmer 683 e o analisador elementar da marca Thermo Finnigan-CE; a voltametria cíclica foi realizada num potenciostáto Autolab PGSTAT 100N, e os espectros de absorção foram obtidos através num espectrofotómetro Cary 300 bio UV-vis.



### 3.3 - Síntese de Polímeros electrocrômicos

#### 3.3.1 - Síntese de P1 (Poli 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno)

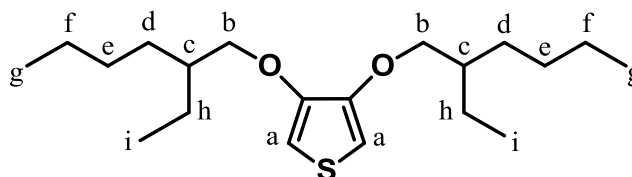
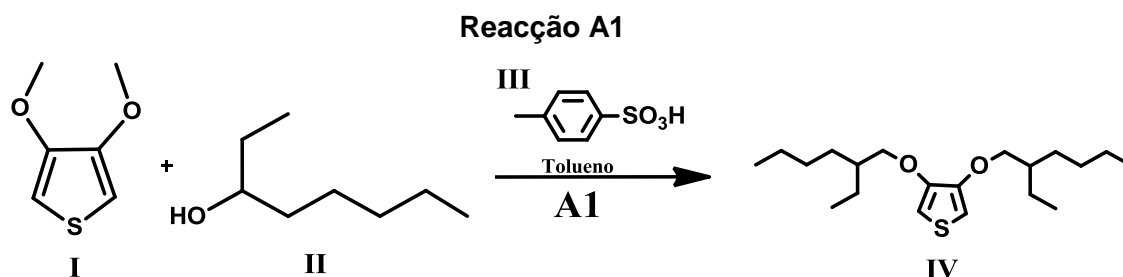


Figura 77 – Estrutura do monómero 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno posteriormente polimerizado



Esquema 19 – Esquema de síntese de 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno

Dimetoxitiofeno (I) (1,44g, 10mmol), 2-etilhexanol (II) (5,45g, 42mmol) e ácido *p*-toluenosulfônico (III) (0,2g, 1mmol) foram adicionados a um balão com 50 ml de tolueno e levou-se a mistura a refluxo sob argon, com agitação durante 24h. A solução foi desarejada de 30 em 30 minutos durante as primeiras horas para retirar o metanol que se liberta no decorrer da reacção. (Reacção controlada por ccf).

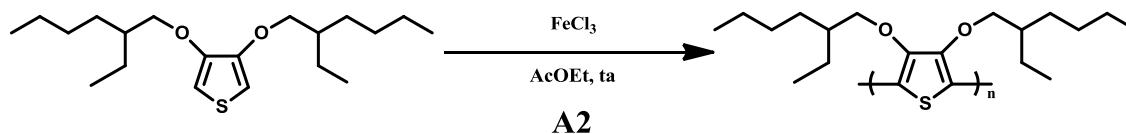
Após arrefecimento à temperatura ambiente, a fase orgânica foi lavada com água (2x 25ml) e seca sob sulfato de sódio anidro. Filtrou-se para remover o agente secante e evaporou-se o solvente. Obteve-se um óleo escuro que foi purificado numa coluna cromatográfica com sílica gel 60 (0,04-0,06nm) em que o eluente utilizado foi o hexano. (cromatografia controlada por ccf). Juntaram-se as fracções com o produto desejado, evaporou-se o solvente e obteve-se um óleo amarelado que foi caracterizado por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN e Infravermelho.  $M_{\text{obtida}}=3,13\text{g}$ ;  $\eta=91,8\%$ .

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 6.17 (s, 2H, Ha), 3.85 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H, Hb), 1.76 (m, 2H, Hc), 1.65 – 1.19 (m, 16H, Hd + He + Hf), 0.92 (t,  $J = 9.8, 7.3$  Hz, 12H, Hg + Hi).

$^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 148, 96, 73, 39, 30, 29, 24, 23, 14, 11.

IV (janela NaCl):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3649; 2927; 2360; 1844; 1558.

**Reacção A2**



**Esquema 20** – Esquema de síntese do polímero P1

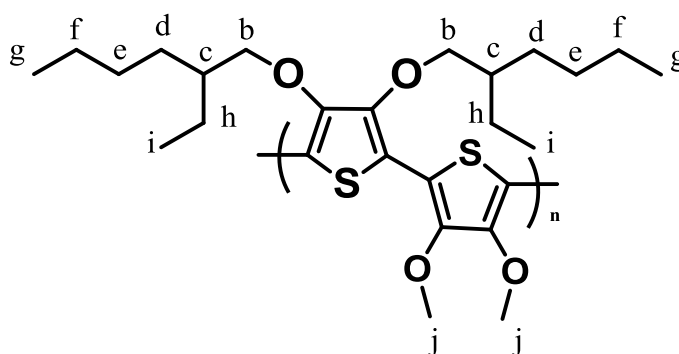
Uma solução de 3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) (1g, 2,9mmol) em 10 ml de acetato de etilo foi adicionada a uma solução previamente preparada de cloreto de ferro (1,47g, 9mmol) em 10 ml de acetato de etilo. A mistura foi posta sob agitação durante 24h. Após parada a reacção foram adicionados 80 ml de metanol e manteve-se a agitação durante 10 minutos. O polímero foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com metanol (2 x 25 ml).

O polímero foi dissolvido em 100 ml de clorofórmio e foram adicionados 2 ml de hidrazina (80%) gota-a-gota (A mistura alterou a sua cor para um laranja acastanhado) e agitou-se durante 5 minutos. A mistura foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrado. A mistura foi concentrada até cerca de 10 ml e precipitada com 100 ml de metanol (a mistura alterou a sua cor para vermelho vivo) e manteve-se a agitação durante mais 10 minutos. Filtrou-se a solução e o polímero recolhido foi redissolvido em 15 ml de clorofórmio e reprecipitado em mais 100 ml de metanol.

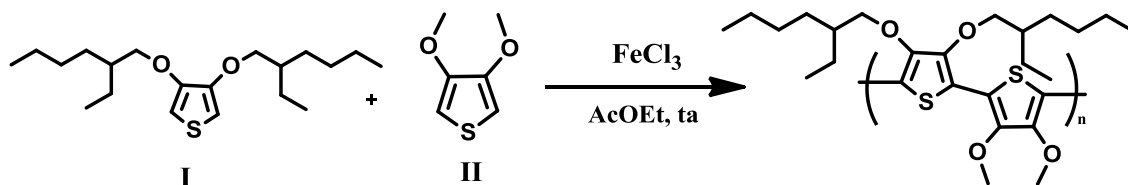
O polímero laranja foi recolhido por filtração a vácuo, seco e caracterizado por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN.  $M_{\text{obtida}}=310\text{mg}$ ;  $\eta=31,1\%$

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 3.94 (s, 4H, Hb), 1.88 – 1.83 (m, 2H, Hc), 1.48 – 1.16 (m, 16H, Hd + He + Hf), 0.98 – 0.79 (t, 9H, Hg + Hi).

**3.3.2 - Síntese de P2 (Poli 3,4- (2-etilhexiloxi)tiofeno-co-3,4dimetoxitiofeno)**



**Figura 78** – Estrutura numerada de P2



Esquema 21 – Esquema de síntese do polímero P2

Uma solução de 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno (IV) (1,04g, 3mmol) e 3,4-dimetoxitiofeno (I) (0,44g, 3mmol) em 10 ml de acetato de etilo foi adicionada a uma solução previamente preparada de cloreto de ferro (5,73g, 35mmol) em 20 ml de acetato de etilo, e manteve-se a mistura sob agitação durante 24h. (A mistura ficou verde-escura)

Passadas as 24h adicionaram-se 40 ml de metanol e manteve-se a agitação durante mais 5 minutos. O polímero foi recolhido e suspenso em 100 ml de clorofórmio e foram adicionados 2 ml de hidrazina (80%) gota-a-gota e manteve-se a agitação. A mistura foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada para remover o agente secante. A mistura resultante foi concentrada a cerca de 20 ml e precipitada em 100 ml de metanol seguida de agitação durante 10 minutos. Filtrou-se o polímero a vácuo, secou-se e caracterizou-se por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 4.07 (s, 6H, H<sub>j</sub>), 3,69 – 3,52 (m, 4H, H<sub>b</sub>), 1,83 (m, 2H, H<sub>c</sub>), 1.69 (m, 16H, H<sub>d</sub> + H<sub>e</sub> + H<sub>f</sub>), 1.06 (t, 12H, H<sub>g</sub> + H<sub>i</sub>)

### 3.3.3 - Sínteses de P3 – Poli 3,4(etilenodioxo)-tiofeno (PEDOT)

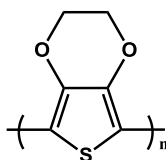
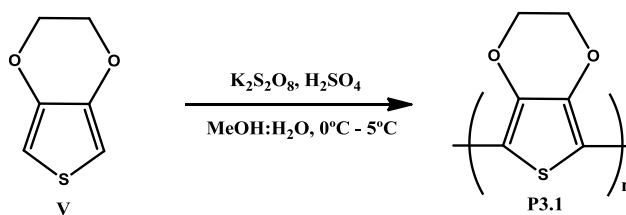


Figura 79 – Estrutura de P3

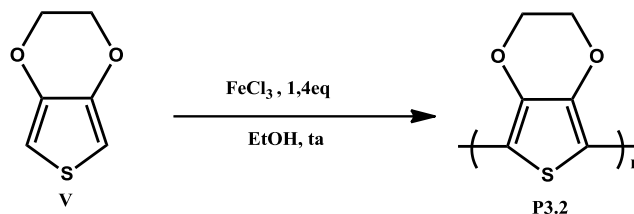
#### 3.3.3.1 - Síntese de P3.1 – PEDOT com persulfato de potássio como catalisador



Esquema 5 – Esquema de síntese do polímero P3.1

EDOT (V) (1,137g, 8mmol) foi adicionado a uma solução de 80ml de Metanol e água (1:1) com 2,2ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e deixou-se a solução em agitação magnética durante 1 hora. De seguida foi adicionada gota-a-gota uma solução de 20 ml de água contendo  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (160mg, 0,59mmol) e manteve-se a agitação durante mais 4 horas entre 0 -  $5^\circ\text{C}$ . A mistura foi deixada em repouso durante a noite e durante esse período a solução passou de incolor a azul e o pó resultante foi filtrado, lavado com porções de água e metanol, seco, moído e pesado.  $M_{\text{obtida}}=94\text{mg}$ ;  $\eta=8,27\%$

### 3.3.3.2 - Síntese de P3.2 – PEDOT com FeCl<sub>3</sub> como catalisador (1,4 equivalentes)



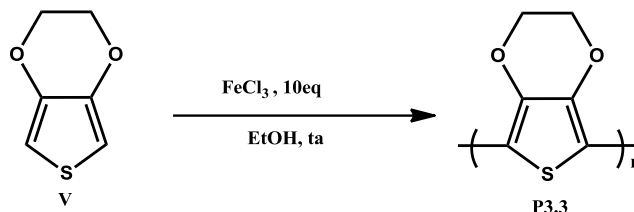
**Esquema 6** – Esquema de síntese do polímero P3.2

3,4-(etilenodioxo)-tiofeno (V) (0,6g, 4,3mmol) foi adicionado a 6ml de etanol e e seguida adicionou-se o cloreto de ferro (III) (1g, 6,1mmol) e manteve-se em agitação magnética durante 3 horas à temperatura ambiente. Durante essa agitação a mistura torna-se verde escura o que indica que a polimerização deu início

A mistura foi lavada e filtrada com várias porções de água até as águas-mãe saírem completamente incolores. O aspecto das águas-mãe é amarelo o que indica que o FeCl<sub>3</sub> foi removido.

O produto foi seco, pesado e calculado o rendimento.  $M_{obtida}=200\text{mg}$ ;  $\eta = 33,33\%$ .

### 3.3.3.3 - Síntese de P3.3 – PEDOT com FeCl<sub>3</sub> como catalisador (10 equivalentes)



**Esquema 7** – Esquema de síntese do polímero P3.3

Esta síntese foi feita de maneira idêntica à síntese anterior com a alteração dos parâmetros indicados na tabela 13 e caracterizado por FTIR.

**Tabela 13** – Alterações na síntese do material P3.3 em relação ao material P3.2

Reagentes	Quantidade (massa)	Quantidade (mmol)	Massa obtida/ Rendimento
3,4-(etilenodioxo)-tiofeno (V)	0,31g	2,1	$M_{obtida} = 290\text{mg}$ $\eta = 93,54\%$
Cloreto de Ferro	3,280g	21	

IV (pastilha KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1326, 1190, 1089, 990, 830

### 3.3.4 - Síntese de P4 - Poli (3-metil)-tiofeno

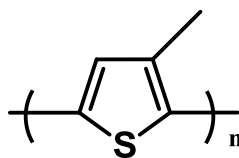
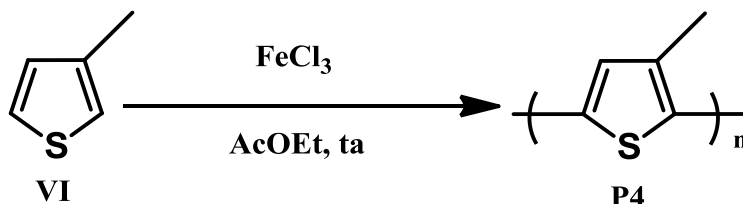


Figura 80 – Estrutura de P4



Esquema 8 – Esquema de síntese do polímero P4

Uma solução de 10 ml de acetato de etilo contendo 3-metiltiofeno (500mg; 5mmol) foi adicionada a uma solução previamente preparada de cloreto de ferro(III) (4g; 24mmol) em mais 20 ml de acetato de etilo. A mistura ficou sob agitação magnética durante 24 horas. Adicionaram-se 80ml de Metanol para parar a reação e a mistura ficou sob agitação durante 10 minutos. O polímero foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com porções de metanol (2x30ml) e foi dissolvido em 100ml de clorofórmio e adicionados 2ml de hidrazina gota-a-gota (mistura alterou de cor para vermelho escuro) e agitou-se a solução durante 5 minutos. A mistura foi concentrada até cerca de 10ml e precipitada em 100ml de metanol, e agitou-se a mistura durante 10 minutos. Filtrou-se o precipitado, dissolveu-se o precipitado em 15ml de clorofórmio e adicionaram-se mais 100ml de metanol.

O polímero foi recolhido por filtração a vácuo, seco, pesado realizado infravermelho.  $M_{obtida}=157\text{mg}$ ;  $\eta=31,4\%$

IV (pastilha KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2914, 1515, 1447, 824, 616

## 3.4 - Síntese de materiais híbridos com polímeros electrocrômicos

### 3.4.1 - Síntese de H1 - Poli 3,4 (2-etilhexiloxi)-tiofeno @ MCM-41

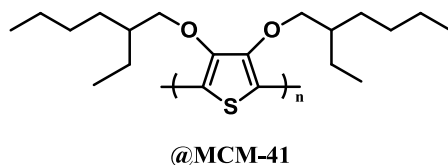
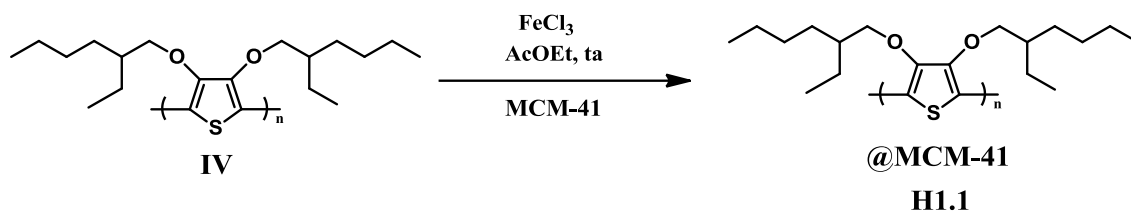


Figura 81 – Estrutura de P1 em MCM-41



Esquema 9 – Esquema de síntese do material híbrido H1

150mg de Sílica MCM-41 foram postos em agitação numa solução de acetato de etilo contendo 3,4-dietilhexiloxitiofeno (IV) (250mg; 0,734mmol) a mistura ficou sob agitação magnética durante a noite. De seguida adicionou-se o cloreto de ferro (III) (686mg; 4mmol) e manteve-se a mistura em agitação durante mais uma noite. À mistura foram adicionados 50ml de metanol e a mistura foi lavada com metanol até as águas-mãe saírem completamente incolores.

O pó recolhido foi suspenso em 100ml de clorofórmio e adicionados 2ml de hidrazina gota-a-gota e mantêm-se agitação magnética durante 10 minutos. A mistura é concentrada até cerca de 10ml e adicionados 100ml de Metanol (mistura alterou para vermelho vivo). Após mais 10 minutos de agitação o pó resultante é lavado com metanol e clorofórmio (clorofórmio para remover polímero fora da sílica) até as águas-mãe saírem incolores. O produto foi recolhido, seco e pesado.  $M_{obtida}=80\text{mg}$

### 3.4.2 - Sínteses de H3 – PEDOT @ MCM-41

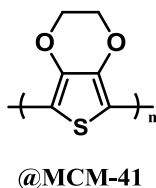
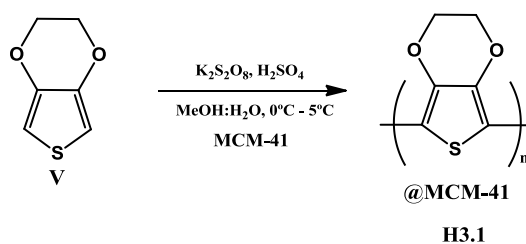


Figura 82 – Estrutura de P3 em MCM-41

#### 3.4.2.1 - Síntese de H3.1 – PEDOT @ MCM-41 com persulfato de potássio como catalisador



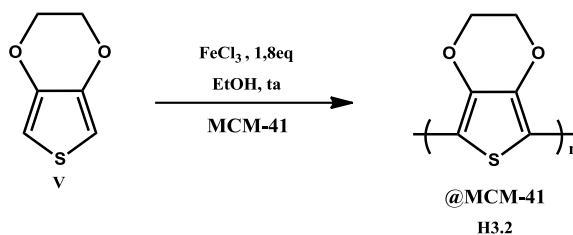
Esquema 22 – Esquema de síntese do material híbrido H3.1

EDOT (V) (1,348g, 9mmol) juntamente com 2,2ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 100mg de Sílica MCM-41 foram postos em agitação numa solução de 40 ml de Metanol e água (1:1) durante 1 hora à temperatura ambiente.

Uma solução de 10ml de Água contendo persulfato de potássio (0,296mmol) foi adicionada gota-a-gota e mantida a agitação durante mais 4 horas a  $0^\circ - 5^\circ\text{C}$ .

A solução foi deixada em repouso durante a noite e o pó azul resultante foi filtrado e lavado com água e metanol. De seguida foi levado à estufa a  $80^\circ\text{C}$  para remoção de restos de solvente.  $M_{obtida}=236\text{mg}$ .

**3.4.2.2 - Síntese de H3.2 - PEDOT @MCM-41 com  $\text{FeCl}_3$  como catalisador (1,8 equivalentes)**



**Esquema 10** – Esquema de síntese do material híbrido H3.2

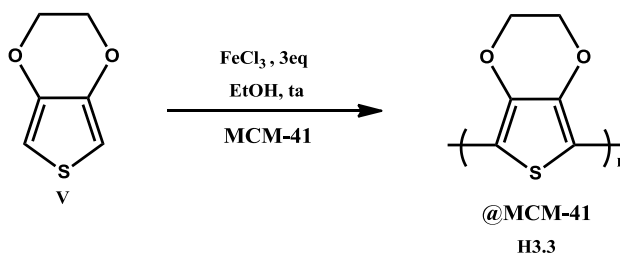
EDOT (V) (250mg, 1,7mmol) foram adicionados a 6ml de etanol, de seguida juntaram-se 150 mg de MCM-41 e a solução ficou sob agitação durante a noite.

Adicionou-se o cloreto de ferro (III) (500mg, 3,1mmol) à solução e manteve-se a agitação durante 3 horas à temperatura ambiente.

O pó resultante foi filtrado sob vácuo e lavado com porções de água e metanol para remover restos de catalisador. O produto ficou na bomba de vácuo para remover restos de solvente, moído e pesado feita análise elementar do composto.  $M_{\text{obtida}}=121\text{mg}$

**Análise elementar:** C (3,80%); H (0,69%); S (0%)

**3.4.2.3 - Síntese de H3.3 - PEDOT @MCM-41 com  $\text{FeCl}_3$  como catalisador (3 equivalentes)**



**Esquema 11** – Esquema de síntese do material híbrido H3.3

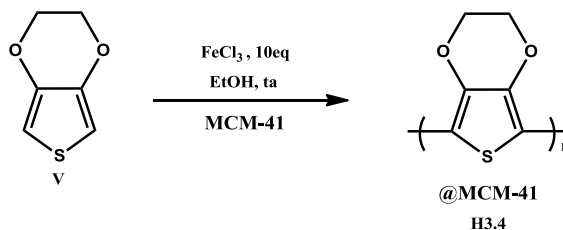
A síntese deste material foi feita de maneira idêntica à síntese anterior com a alteração dos parâmetros indicados na tabela 14.

**Tabela 14** – Alterações na síntese do material H3.3 em relação ao material H3.2

Reagentes	Quantidade (massa)	Quantidade (mmol)	Massa obtida/ Rendimento
3,4-(etilenodioxí)-tiofeno (V)	0,3g	2,1	$M_{\text{obtida}}= 163\text{mg}$
Cloreto de Ferro	1g	6,2	

**Análise elementar:** C (12,52%); H (2,04%); S (4,56%)

**3.4.2.4 - Síntese de H3.4 - PEDOT @MCM-41 utilizando  $\text{FeCl}_3$  como catalisador (10 equivalentes)**



**Esquema 12** – Esquema de síntese do material híbrido H3.4

A síntese deste material foi feita de maneira idêntica à síntese do material H3.2 com a alteração dos parâmetros indicados na tabela 15 e realizado o infravermelho.

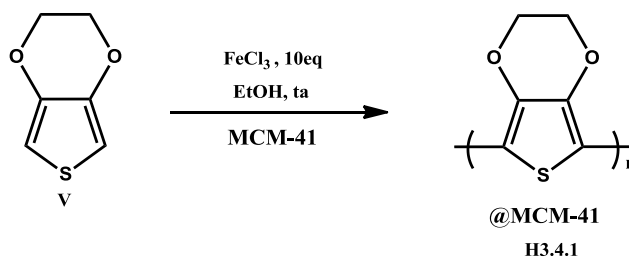
**Tabela 15** – Alterações na síntese do material H3.4 em relação ao material H3.2

Reagentes	Quantidade (massa)	Quantidade (mmol)	Massa obtida/ Rendimento
3,4-(etilenodioxo)-tiofeno (V)	0,3g	2,1	$M_{\text{obtida}} = 310\text{mg}$
Cloreto de Ferro	3,244g	20	

**Análise elementar:** C (28,40%); H(2,60%); S (11,89%)

IV (pastilha KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1517, 1326, 1197, 1084, 971, 829, 686

**3.4.2.4.1 - Síntese de H3.4.1 - PEDOT @ MCM-41 utilizando  $\text{FeCl}_3$  como catalisador (10equivalentes) com separação**



**Esquema 23** – Esquema de síntese do material híbrido H3.4.1

EDOT (V) (0,3g, 2,1mmol) foi adicionado a 6ml de etanol e de seguida adicionaram-se 150 mg de MCM-41 e manteve-se a mistura sob agitação durante 24 horas.

Ao longo do tempo foram removidas porções de 100 $\mu\text{L}$  do sobrenadante após deixar repousar durante 10 minutos das quais foram feitos espectros de absorção.

A sílica MCM-41 foi filtrada e o pó resultante foi adicionado a uma solução de 6ml de etanol contendo o cloreto de ferro (III) (3,244g, 20mmol) e a mistura fica sob agitação magnética durante 3 horas à temperatura ambiente.

Após as 3horas em agitação a mistura foi filtrada a vácuo e lavada com porções de água e metanol para remover o catalisador. O pó ligeiramente azulado foi recolhido e seco na bomba

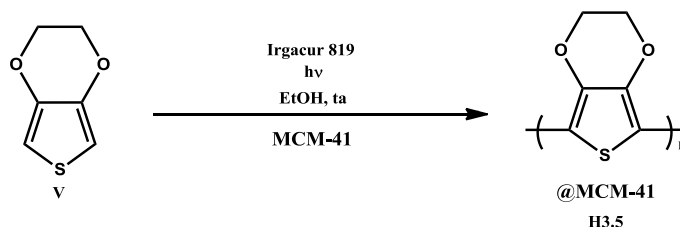


de vácuo durante a noite, moído, pesado e feita a análise elementar do composto.

$M_{\text{obtida}}=50\text{mg}$

**Análise elementar:** C (1,21%); H (2,03%); S (0%)

#### 3.4.2.5 - Síntese de H3.5 - PEDOT @ MCM-41 por fotopolimerização



**Esquema 24** – Esquema de síntese do material híbrido H3.5

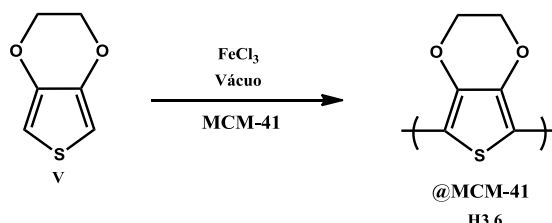
A 10ml de etanol adicionaram-se 100mg de Sílica MCM-41, EDOT (V) (0,2g, 1,5mmol) e o fotoiniciador Irgacur 819 (phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide) (0,06g, 0,14mmol). A mistura esteve sob ultrassons durante 10 minutos e mais 24horas sob agitação magnética, no escuro.

Após 24horas o produto foi dividido em 2 porções:

- 1ª Porção – Filtrada e lavada com 15 ml de Etanol e 5ml de acetato de etilo, e recolhido
- 2ª Porção – Filtrada e recolhida

As duas porções foram irradiadas numa lâmpada UV durante diferentes tempos de maneira a dar início à fotopolimerização.

#### 3.4.2.6 - Síntese de 3.6 - PEDOT @MCM-41 por sublimação



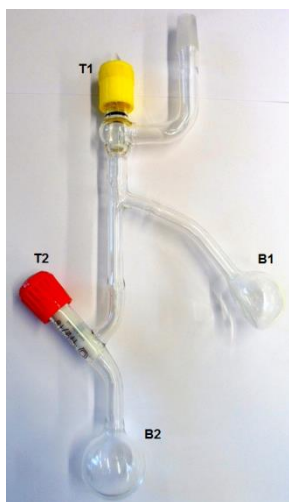
**Esquema 25** – Esquema de síntese do material híbrido H3.6

Antes de proceder à sublimação do EDOT (V), 100mg de MCM-41 ficaram em agitação numa solução de 3ml de etanol contendo 2g de cloreto de ferro (III).

O produto foi filtrado sob vácuo, lavado com 3ml de etanol e foram obtidas 119mg de MCM-41 com cloreto de ferro (III).

Foi concebida uma montagem (figura 81) onde no balão **B1** se colocou o produto Sílica MCM-41 com o catalisador cloreto de ferro (III) descrito no parágrafo anterior, e no balão **B2** foram colocados 260mg de EDOT.

A montagem foi ligada a uma linha de vácuo até a pressão estabilizar com a torneira **T2** fechada.



**Figura 83 –**  
Montagem para a  
sublimação de EDOT

O balão **B2** foi congelado com azoto líquido e aberta a torneira **T2** para retirar todos os gases presentes no sistema. Fechou-se a torneira **T2**, descongelou-se o EDOT presente no balão **B2** e congelou-se de novo. Este processo foi repetido 3x, até a pressão na linha de vácuo estabilizar ( $5 \times 10^{-1}$  torr). Processo denominado *Freeze, Pump, Thaw*.

Durante 7 horas, com a torneira **T2** fechada, o balão **B1** ficou sob vácuo e em banho-maria a 70°C para remover restos de solvente. Após as 7 horas, fechou-se a torneira **T1**, a linha de vácuo foi desligada e abriu-se a torneira **T2**.

O balão **B2** ficou, durante a noite, sob agitação e em banho-maria a 70°C.

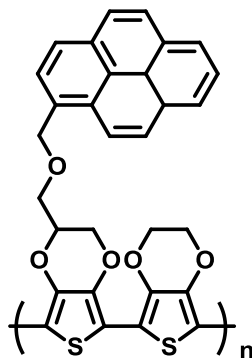
No dia seguinte o produto do balão **B1** apresenta uma cor verde forte e manteve-se o aquecimento a 70°C no balão B2. Durante o dia a montagem foi aquecida de maneira a não condensar o EDOT, e manteve-se o balão **B2** em aquecimento durante mais uma noite. A montagem foi removida e recolhido o pó verde-escuro presente no balão **B1**, o produto foi filtrado a vácuo e lavado com metanol. Depois de filtrado e lavado o produto foi seco na linha de vácuo para remover restos de metanol, moído, pesado e caracterizado por análise elementar e infravermelho ( $m=0,055g$ ).

**Análise Elementar:** C (3,10%); H (2,17%); S (0,69%)

**IV** (pastilha KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1643, 1086, 980, 803

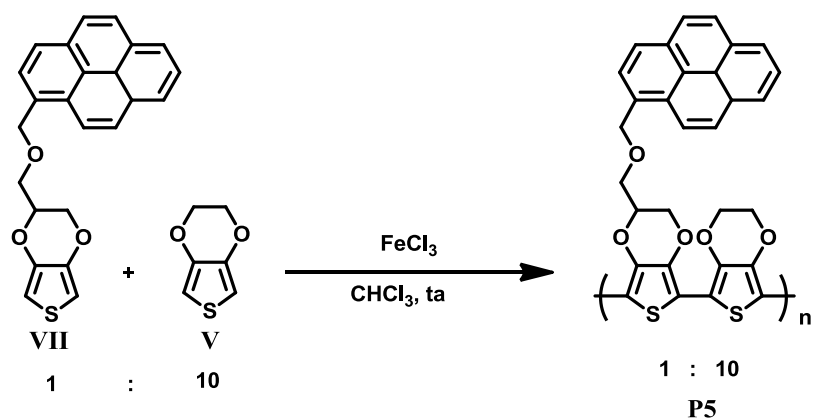
### 3.5 - Síntese de polímeros funcionalizados com pireno

#### 3.5.1 - Síntese de P5 - Poli ((3,4-etilenodioxi)-tiofeno-pireno-co-(3,4-etilenodioxi)-tiofeno) (1:10)



**P5**

**Figura 84 – Estrutura de P5**



Esquema 17 – Esquema de síntese do polímero P5

EDOT-pireno (VII) (50mg;0,128mmol) foi adicionado a 6ml de clorofórmio, esta solução foi misturada com outra solução de EDOT (V) (164mg;1,1mmol) em mais 3 ml de clorofórmio e a mistura permaneceu sob ultra-sons durante 10 minutos.

De seguida foi adicionado o cloreto de ferro (III) (1g;6,1mmol) e manteve-se agitação magnética durante 3horas (reacção controlada por cromatografia de camada fina).

A mistura alaranjada foi filtrada e lavada com clorofórmio e metanol.

O pó preto resultante foi seco na bomba de vácuo para remoção de restos de solvente, moído e pesado.  $M_{\text{obtida}}=164\text{mg}$ ;  $\eta$  75,92%

### 3.5.2 - Sínteses de P6 - Poli ((3,4-etilenodioxo)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno)

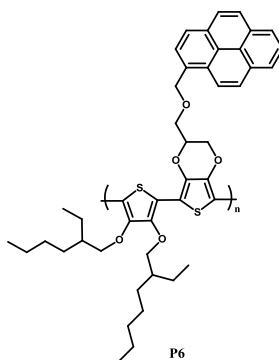
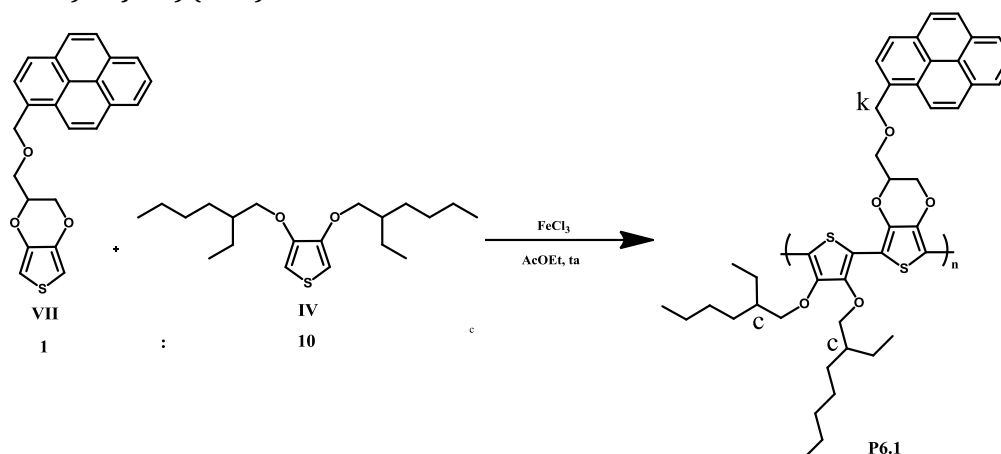


Figura 85 – Estrutura de P6

**3.5.2.1 - Síntese de P6.1 - Poli ((3,4-etilenodioxi)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno) (1:10)**



**Esquema 26** – Esquema de síntese do polímero P6.1

Uma solução de cloreto de ferro (III) (1,222g;7,5mmol) em 10 ml de Acetato de Etilo foi adicionada a uma solução previamente preparada de EDOT-Pireno (VII) (50mg;0,128mmol) e 0,398g de 3,4-dietilhexiloxitiofeno (I) (398mg;1,2mmol) em mais 10 ml de Acetato de Etilo. A solução ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente durante a noite.

Foram adicionados 50ml de metanol para parar a reacção e a mistura foi lavada e filtrada com metanol até as águas-mãe saírem completamente incolores. O pó preto resultante foi recolhido e dissolvido em 100ml de clorofórmio e adicionados 2ml de hidrazina monohidratada gota-a-gota e mantêm-se a agitação magnética durante 10 minutos.

A mistura foi concentrada até cerca de 10ml e precipitada em 100ml de metanol (Mistura alterou a sua cor para uma cor mais avermelhada) e manteve-se a agitação durante mais 5 minutos. Filtrou-se a mistura, e o pó alaranjado resultante foi redissolvido em 20ml de clorofórmio e precipitado em mais 150ml de metanol.

O polímero foi recolhido por filtração a vácuo, seco na bomba de vácuo, pesado e feito  $^1\text{H}$ -RMN.  $M_{\text{obtida}}=188\text{mg}$ ;  $\eta=41,96\%$

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 2,4 (m, 2H, Hc), 5,4 (s, 2H, Hk)

**3.5.2.2 - Síntese de P6.2 - Poli ((3,4-etilenodioxi)-tiofeno-pireno-co-3,4-(2-etilhexiloxi)-tiofeno) (1:6)**

A síntese do polímero P6.2 foi efectuada de maneira idêntica à síntese do material P6.1 com a alteração dos parâmetros indicados na tabela 16.

**Tabela 16** – Alterações na síntese do polímero P6.2 em relação ao polímero P6.1

Reagentes	Quantidade (massa)	Quantidade (mmol)	Massa obtida/ Rendimento
Cloreto de Ferro	850mg	5	M <sub>obtida</sub> = 119mg η = 37,5%
EDOT-Pireno (VII)	50mg	0,128	
3,4-(etilenodioxi)-tiofeno (V)	267mg	0,784	

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 2,4 (m, 2H, Hc), 5,4 (s, 2H, Hk)

### 3.6 - Métodos

#### 3.6.1 - Construção da célula electrocrômica

Depois da síntese dos polímeros e dos materiais híbridos, os dispositivos electrocrômicos foram construídos através do *know-how* da empresa *Ynvisible®* [3], em que após formulada uma tinta com o polímero ou material híbrido, estes são impressos por *spray*, por norma com 5 camadas em cada eléctrodo (técnica usada na maioria dos compostos, caso tenha sido utilizado outro método de impressão, ou outro número de camadas será referido) num substrato de PET-ITO ou Vidro-FTO.

Como foi referido no primeiro capítulo a construção de uma célula electrocrômica necessita de um electrólito, nas células electrocrômicas construídas nesta dissertação o electrólito utilizado foi um electrólito de cura UV propriedade industrial da *Ynvisible®* denominado *YnvEl*.

#### 3.6.2 - Voltametria cíclica

##### 3.6.2.1 - Em estado líquido

Esta análise foi feita numa célula electroquímica com o eléctrodo de trabalho a ser um filme do polímero ou material híbrido impresso em PET-ITO ou Vidro-FTO, o eléctrodo de referência um eléctrodo de Ag/AgCl e o contra-eléctrodo utilizado um fio de platina. A solução electrolítica utilizada foi uma solução de propileno carbonato com LiClO<sub>4</sub> (Perclorato de lítio) 0,1 M. Os três eléctrodos são mergulhados na solução electrolítica e o potenciostato aplica o varrimento de potenciais. Caso haja alguma alteração a este procedimento será descrito antecipadamente.

### **3.6.2.2 - Em estado sólido**

Em estado sólido o filme com o material impresso é substituído por um dispositivo electrocrómico onde um dos eléctrodos funciona como eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo está ligado ao eléctrodo de referência.

Neste tipo de análise em vez de utilizar uma solução electrolítica em propileno carbonato com  $\text{LiClO}_4$  0,1M, é utilizado o electrólito *YnvEl*.

### **3.6.3 - Espectroelectroquímica**

#### **3.6.3.1 - Em estado líquido**

A análise espectroelectroquímica do filme electrocrómico foi feita dentro do espectrofotómetro, com o eléctrodo de trabalho (PET-ITO + material depositado), eléctrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra-eléctrodo (fio de platina) dentro de uma pequena célula. Com a solução electrolítica a ser novamente uma solução de propileno carbonato com  $\text{LiClO}_4$  0,1M. O potenciostato aplica uma janela de potenciais contínuos definidos no início da experiência ao filme electrocrómico, enquanto o espectrofotómetro traça os espectros de absorção durante a aplicação desses potenciais.

#### **3.6.3.2 - Em estado sólido**

A experiência é semelhante à análise espectroelectroquímica em estado líquido mas é analisado um dispositivo electrocrómico.

### **3.6.4 - Determinação da velocidade de transição**

A velocidade de transição dos dispositivos electrocrómicos construídos foi calculada através do espectro de absorvância obtido no espectrofotómetro. As células electrocrómicas são sujeitas a um pré-tratamento de 15 ciclos entre -2V e 2V com 5 segundos a cada potencial e de seguida são aplicados 3 ciclos entre -2V e 2V com 60 segundos a cada potencial de onde vão ser retirados os dados experimentais.

### **3.6.5 - Determinação da eficiência de coloração**

Durante o cálculo de velocidade de transição o potenciostato regista os valores de intensidade de corrente ( $I(A)$ ) em função do tempo ( $t(s)$ ). Com estes dados e com as absorvâncias obtidas ao longo das transições é calculada a eficiência de coloração dos dispositivos.

### 3.6.6 - Testes de durabilidade

A durabilidade dos dispositivos electrocrómicos é calculada numa caixa construída para o efeito (figura 84). Acoplado a esta caixa está um gerador de funções e uma câmara digital que permite tirar fotografias aos dispositivos de X em X tempo. Neste trabalho os testes de durabilidade dos dispositivos ocorreu entre -2V e 2V com 5 segundos a cada potencial, enquanto que, a câmara digital recolhe 150 fotografias de 15 em 15 minutos para serem posteriormente analisadas com o programa MatLab através de funções criadas pela empresa Ydreams<sup>[43]</sup>, para a conversão de cor em coordenadas  $L^*a^*b$ .



**Figura 86** – Caixa onde foi analisada a durabilidade dos dispositivos electrocrómicos

# Capítulo 4

## Referências

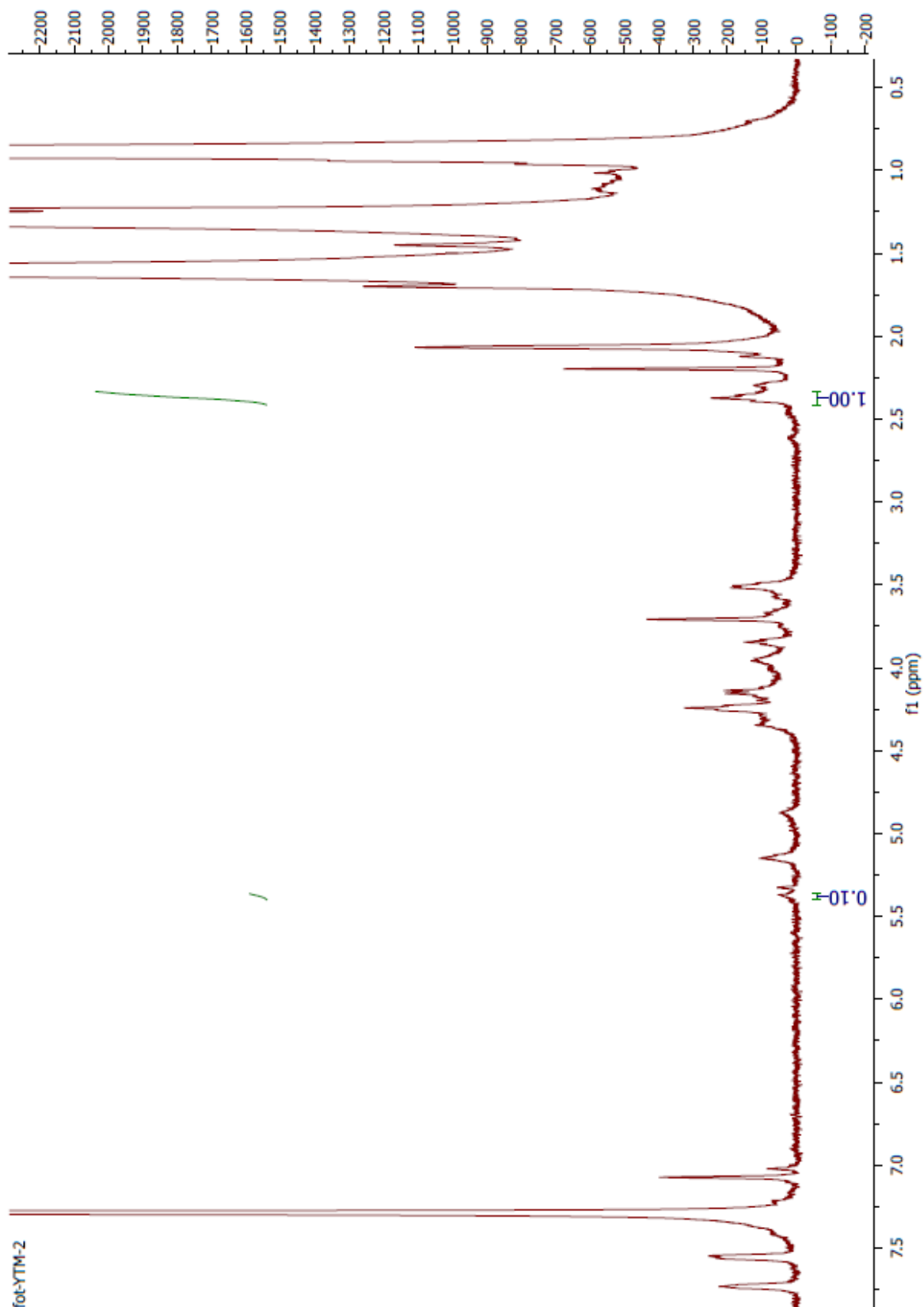
- 1 – Monk, P.; Mortimer, R.; Rosseinsky, D.; *Electrochromism and Electrochromic devices*, Cambridge, **2007**
- 2 - Somani, P.R.; Radhakrishnan, S.; *Materials Chemistry and Physics*; **2003**, 77, 117-133
- 3 – www.ynvisible.com; consultado a 16 de Agosto de 2014
- 4 – Costa, C.; Pinheiro, C.; Henriques, I.; Laia, C.; *Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 5266-5275
- 5 - Mortimer, R. ; *Electrochromica Acta*, **1999**, 2971-2981
- 6 – Kaufman, B.; Inorganic coordination compounds: Nobel Prize topics in Chemistry, Heyden, Philadelphia, **1981**
- 7 - Odian, G. ; *Principles of polymerization*; Wiley-Interscience A. John Wiley & sons, INC; **2004**, IV edição, 164
- 8 - Beaujuge, P.M.; Reynolds, J.; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 268–320
- 9 - Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P.; Waybright, S.M.; Reynolds, J.; *Advanced Materials*, **2003**, 15, 855-879
- 10 - Walczak, R. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1121
- 11 - Sakopoulos, S. ; Vitoratos, E.; *Open Journal of Organic Polymer Materials*, **2014**, 4 1-5
- 12 - Elschner, A.; *Solar energy materials & solar cells*; **2011**, 1333-1338
- 13 - Menon, V.; Lei, J.; Martin, C.; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2382
- 14 – Wu, C.; and Bein, T.; *Science*, **1994**, 264, 1757
- 15 - Seo, S.; Kim, J.; Vinu, A.; Kim, E.; *Journal of Nanoscience e Nanotechnology*, **2011**, 11, 4567-4572



- 16 – Kickelbick, G.; *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, **2007**
- 17 – Renzo, D.; Testa, F.; Chen, J.; Cambon, H.; Galarneau, A.; Plee, D.; Fajula, F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 437.
- 18 – Tanev, T.; Pinnavaia, T.; *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2068.
- 19 – Cui, Z.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 258
- 20 – Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, F.; Chmelka, B.; Stucky, G.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **1998**, *120*, 6024-6036
- 21 – Wang, A.; Kabe, T.; *Chem Commun*, **1999**, 2067-2068
- 22 – Seo, M.; Park, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 44–48.
- 23 – Zhao, Y.; Yang, X.; Tian, J.; Wang, F.; Zhan, L.; *Mater. Sci. Eng. B*, **2010**, *395*, 109- 115.
- 24 – Kim, K.; Jo, K.; *Macromol. Res.*, **2008**, *16*, 749–752
- 25 – Oh, K.; *Carbon Lett.*, **2009**, *10*, 1–4.
- 26 – Kim, K.; Park, S.; *Materials Science and engineering B*, **2011**, 204-209
- 27 – Stein, A.; Melde, B. J.; Schrodin, R. C.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403-1419.
- 28 – Dyer, A.; Craig, M.; Babiarz, J.; Kiyak, K.; Reynolds, J.; *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4460-4467
- 29 – Aboufazeli, F.; Zhad, H.; Sadeghi, O.; Karimi, M.; Najafi, E.; *Journal of Macromolecular science*, **2013**, *50*, 18-24
- 30 – Gamelas, J.; Cavaleiro, A.; Santos, I.; Balula, M. S.; *Boletim SPQ*, **2003**, 45-51.
- 31 – Baker, L. C. W.; Glick, D. C.; *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 3-49.
- 32 – Choudhary, S.; Sengwa, R. *Indian Journal of Engeneering & Materials Sciences*, **2012**, *19*, 245-252
- 33 – Gaupp, C.; Welsh, D.; Rauh, R.; Reynolds, J.; *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 3964-3970
- 34 – Sarhan, A.O.; Bolm, C.; *Chemical Society Reviews.*, **2009**, *38*, 2730–2744
- 35 – Beaujuge, P.; Reynolds, J.; *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 268-320
- 36 – Duarte, P.; Ferreira, D.P.; Lopes, T.F.; Pinto, J.V.; Fonseca, I.; Machado, I.; Ferreira, L.; *Microporous and mesoporous materials*, **2012**, 139-147
- 37 – Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.; *Chem. Rev.*, 2008, *108*, 3893-3957
- 38 – Prasetyanto, E.; Manini, P.; Napolitano, A.; Crescenzi, O.; d'Ischia M.; De Cola, L.; *Chem. Eur. J.*; **2014**, *20*, 1597-1601
- 39 – Chen, X.; Mao, S.; *S. Chem. Rev.*; **2007**, *107*, 2891
- 40 – Bahun, G.; Wang, C.; Adronov, A.; *Journal of Polymer Science: Part : Polymer chemistry*, **2006**, *44*, 1941-1951
- 41 – Yang, W.; Zhao, J.; Kong, Y.; Kong, T.; Cui, C.; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 2764-2780
- 42 – Williams, D.; Lawton, M.; *Journal of Organic Chemistry*, **2010**,
- 43 – www.ydreams.com; consultado em 9 de Setembro de 2014

## Anexos

### Anexo 1 – $^1\text{H}$ -RMN polímero P6.1 (1:10)



Anexo 2 –  $^1\text{H}$ -RMN polímero P6.2 (1:6)

